DER INDIGO.

DER INDIGO

VOM

PRAKTISCHEN UND THEORETISCHEN STANDPUNKT

DARGESTELLT

VON

DR. GEORG VON GEORGIEVICS

FACHLEHRER FÜR FÄRBEREI AN DER K. K. STAATSGEWERBESCHULE IN BIELITZ.

MIT 8 HOLZSCHNITTEN IM TEXT UND EINEM DIAGRAMM DER BEWEGUNGEN DES WERTES VON BENGALINDIGO.

LEIPZIG UND WIEN.
FRANZ DEUTICKE.
1892.

1760.

Vorwort.

Das vorliegende Buch über den Indigo verdankt seine Entstehung dem Umstande, dass trotz der vielen, zum Theil vorzüglichen Artikel und Bücher, die über diesen Gegenstand geschrieben worden sind, keine einzige umfassende, den praktischen wie theoretischen Theil gleichmäßig behandelnde Darstellung desselben existirt.

Die in der nachstehenden Bibliographie verzeichneten Bücher über den Indigo, welche meist älteren Datums sind, behandeln fast durchwegs nur eine Seite des Gegenstandes, während die in den Handbüchern der chemischen Technologie und andern größeren Werken vorkommenden Artikel über Indigo, eine erschöpfende Behandlung desselben naturgemäß nicht bieten können.

Die leitende Idee bei Abfassung der vorliegenden Schrift war also eine möglichst gleichmäßige Behandlung des Stoffes.

Eine ganz consequente Durchführung dieses Principes war aber nicht möglich, weil dadurch der Umfang des Buches ungebürlich vergrößert worden wäre. So habe ich beispielsweise in dem Capitel über die Wertbestimmung des Indigo nur die wichtigsten Methoden ausführlich beschrieben, den hiedurch entstehenden Mangel aber durch möglichst vollständige Literaturnachweise auszugleichen gesucht.

Andererseits haben die Waidküpe und Gewinnung des Indigo eine etwas einlässlichere Besprechung gefunden, wodurch ich Jenen, die sich speciell dafür interessiren, die wenig anregende Lectüre der alten schwerzubeschaffenden Bücher von Scherff, Perrottet, Beauvais-Raseau und A. erspart zu haben glaube.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem Collegen, dem Herrn Professor J. Zipser, für die Anfertigung der in diesem Buche enthaltenen Skizzen, sowie dem Herrn C. Schimke, Färbermeister der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz, für manchen, bereitwilligst ertheilten Rath meinen besten Dank auszusprechen.

Bielitz, im März 1892.

Dr. Georgievics.

Bibliographie.

Beauvais-Raseau, L'art de l'indigotier.

Beekrode M. S., Über den Handel mit Indigo, in Dictionnaire Universel du commerce etc. 1861.

Benoist L., Etude sur la fermentation dans les cuves d'indigo, Paris, 1855.

Böhmer, Technologische Geschichte der Pflanzen, II. Th.

Hayes, John L., Notes upon Indigo, Boston 1878.

Heinrich, Cultur des Waids und Indigbereitung aus demselben, Wien 1812.

Henkel, Naturproducte, I. Th. Erlangen 1868.

Husemann, die Pflanzenstoffe, II. Th. 1884.

Kaeppelin, Indigo et son emploi; Annales du Génie Civil, 1864.

Krause, De pigmento indico (Dissertation), 1826.

Kurrer und Engels, Färberei, Druckerei etc. Leipzig 1874.

Lauber, Handbuch des Zeugdrucks.

Perrottet, die Indigfabrication; aus dem Französischen v. Schmidt, 1844.

Persoz, Handbuch des Kattundrucks.

Raffay, Ueber Indigo (Dissertation), 1895.

Resch, Sieg des Waidindig's über den ausländischen Indig, 1812.

Roselli, praktischer Unterricht mit Indigo etc. zu färben; Nürnberg, 1800.

Rudolf E., Indigoküpenblaufärberei, 1885.

Scherff, Belehrung über Waidindigküpen, 1842.

Schrader, Anleitung zum Gebrauche der Terra Catechu, des chromsauren Kali's und der französischen Sodaindigküpe 1848.

Seltner, Indigoküpen; Leipzig 1886.

Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreich's, Leipzig 1878.

Inhalt.

Einleitung.

Die Anwendung des Indigo zum Färben, wie auch die Cultur der indigo-liefernden Pflanzen lässt sich bis in die ältesten Zeiten der morgenländischen Völker verfolgen.

Wie schon sein Name andeutet, haben wir seine Heimat in Indien zu suchen.

Zu Dioscorides' und Plinius' Zeiten wurde er nach Europa gebracht, doch fand er keine Aufnahme in den damaligen Färbereien.

Und doch hat man schon damals, ohne es zu wissen, auch in Europa mit Indigo gefärbt, denn es ist den Forschungen der neuesten Zeit gelungen, die Identität des Indigo mit dem antiken Purpur insoferne festzustellen, als man nachwies, dass dieser letztere ein mit einem rothen Farbstoff überfärbtes Küpenblau war.

Das Verdienst, zum erstenmal die Beziehungen zwischen Indigo und dem antiken Purpur klargelegt zu haben, gebürt Bizio sen., welcher in einer in Vergessenheit gerathenen Schrift [1]) seine Untersuchungen über die Farbstoffe der Purpurschnecken Murex trunculus und Murex brandaris niedergelegt hat.

Im Jahre 1871 haben Frapolli, R. Lepetit und Padulli einen Theil des Gewandes, in welchem der heilige Ambrosius bestattet worden ist, untersucht und unzweifelhaft die Gegenwart von Indigo nachgewiesen. [2]) Nun ist aber bekannt, dass die liturgischen Gewänder zu jener Zeit vorschriftsmäßig purpurfärbig waren.

---

[1]) La porpora degli antichi rivocata entro i confini del rosso. Dissertazione critica; Venezia 1832. — Scoperta del principio purpureo nei due Murex, brandaris e trunculus. Ann. delle Scienze del R. Lombardo-Veneto 1833.

[2]) Gazetta chimica, Anno II, Vol. II, S. 78. Siehe ferner: ibid. S. 433 und Carnelutti: Rendiconti dell' Istituto Lombardo 1884, S. 546.

Endlich haben A. und G. de Negri[1]) die Farbstoffe von Purpurschnecken untersucht, die an den Küsten Italiens, also dorten, wo im Alterthum Purpur gefärbt wurde, vorkommen und hiebei mit Sicherheit Indigo nachgewiesen.[2])

Das erste Land in Europa, wo mit dem aus Pflanzen gewonnenen Indigo gefärbt wurde, waren die Niederlande und fällt dieses Ereignis in die Mitte des 16. Jahrhunderts.

Während des niederländischen Krieges brachten ihn von hier aus flüchtende Gewerbsleute nach England, Frankreich und Deutschland.

Wie dies bei allen Neuerungen der Fall ist, ließ sich aber seine Einführung in die Färbereien dieser Länder nicht so ohne weiteres bewerkstelligen. Die Färber der genannten Länder waren in der damaligen Zeit an die ganz detaillirten, officiell herausgegebenen Färbeordnungen so gebunden, wie etwa heutigen Tags die Apotheker an die Pharmacopöe, so dass ihr Sträuben, die mit diesen Färbeordnungen nicht stimmenden Färberecepte der eingewanderten Niederländer so ohne weiteres zu acceptieren, eigentlich erklärlich war.

Ein weiterer und noch wichtigerer Grund, weshalb der Indigo so schwer Eingang in die dortigen Färbereien finden konnte, war die ungeheuere Agitation der damals so mächtigen Waidaristokratie, die instinctiv in ihm ihren gefährlichsten Feind erkannte und ihren ganzen großen Einfluss geltend machte, um seine Einführung zu verhindern.

Es gelang derselben auch thatsächlich, ihn in seiner Siegeslaufbahn um mehr als hundert Jahre zurückzuwerfen.

Ein historisches Denkmal der großen Aufregung, die das erste Auftreten des Indigo auf der europäischen Bühne gegen das Ende des sechzehnten Jahrhunderts unter den Waidbauern hervorrief, finden wir in den vielen, aus der damaligen Zeit stammenden officiellen Verboten, mit Indigo zu färben.

Zuerst war es die Königin Elisabeth, welche seinen Gebrauch in England einschränkte.

Diesem Beispiel folgten nun Deutschland (auf dem Regensburger Reichstage im Jahre 1594) und Frankreich (im Jahre 1609)

---

[1]) Berl. Ber. 1876, S. 84.

[2]) Siehe auch O. N. Witt in „Prometheus“ 1890.

welche sogar die Todesstrafe auf die Übertretung des Indigoverbotes setzten.

Mit was für Gewaltmitteln gegen den Indigo gearbeitet wurde, beweist unter Anderem die Thatsache, dass in Nürnberg die Färber alljährlich schwören mussten, nur mit Waid blau zu färben.

Wie sich jedoch alles wirklich Bedeutende auf die Dauer nicht unterdrücken lässt, so konnten auch hier alle Verbote der Welt die Einführung des Indigo nicht hindern.

Besonders in Thüringen scheinen diese Verbote nicht die gewünschte Wirkung gethan zu haben, wie es die zwei kurfürstlichen Erlässe aus den Jahren 1650 und 1666 andeuten, die schon ihrer drastischen Ausdrucksweise zu Liebe verdienen, der Vergessenheit entrissen zu werden. So bezeichnet der, aus dem Jahre 1666 stammende, den Indigo als eine schädliche, fressende Teufels- und Corrosivfarbe, deren Gebrauch bei willkürlicher Strafe an Gut, Ehre und Leben zu verbieten sei!

Diese Epitheta scheinen darauf hinzudeuten, dass mit dem Indigo zugleich die Methode seiner Anwendung, die giftige Oppermentküpe aus Indien nach Europa gebracht wurde.

Im Jahre 1737 wurde sein Gebrauch in Frankreich freigegeben und diesem Beispiel folgten bald darauf auch die andern Ländern.

Dem Umstande, dass der Anwendung des Indigo solche Schwierigkeiten bereitet wurden, ist wohl die geringe Kenntnis, die man damals von demselben hatte, zuzuschreiben. So kam es, dass der Indigo noch im Jahre 1705 für ein Mineral gehalten wurde, trotzdem schon im 13. Jahrhundert Marko Polo seine Gewinnung in Indien beschrieben und im 16. Jahrhundert Garcias ab Horto eine Beschreibung der Indigopflanze geliefert hatte. Es geht dies aus einem, aus jener Zeit stammenden Freiheitsbrief von Halberstadt hervor, in welchem auch der „bergmännische Abbau“ des Indigo gestattet wurde.

Von dem Momente angefangen, in welchem der Gebrauch des Indigo freigegeben wurde, bis in die neueste Zeit, ist die Rolle, welche der Indigo auf dem ganzen Gebiete der Färberei spielt eine so dominierende, dass man ihn ohne weiters den „König der Farbstoffe“ nennen darf.

Und auch heute noch nimmt er den ihm infolge seiner großen Echtheit und Schönheit gebürenden ersten Platz unter den Farbstoffen ein.

Während durch die Synthese des Alizarins die Bedeutung des früher so wichtigen Krapp vollkommen vernichtet wurde, ist die künstliche Darstellung des Indigotins, des färbenden Princips des Indigo's, ohne merklichen Einfluss auf die Anwendung des Letzteren geblieben.

Das Streben der Farbenchemiker, den Indigo durch einen künstlichen Farbstoff zu ersetzen, ist vorläufig, trotz der großen Zahl der künstlich dargestellten blauen Farbstoffe, nur zu geringem Theil von Erfolg gewesen.

Nach alledem kann man also, ohne gerade optimistisch zu sein, dem Indigo noch ein ziemlich langes Leben prophezeien.

Das Vorkommen des Indigo.

Die hauptsächlichste Quelle, aus der der Indigo gewonnen wird, sind Pflanzen, die zu den Indigoferaarten, Familie der Papilionaceen, gehören. Dieselben gedeihen in Ostindien von 20ten bis 30ten Grad nördlicher Breite, auf Java, den Philippinen, in Centralamerika, in Caracas, in Brasilien etc.

Jene, welche behufs Indigogewinnung gebaut werden, sind folgende:

I. tinctoria, I. anil, I. disperma, I. argentea, I. pseudotinctoria, I. augustifolia L., I. arcuata Willd., I. carolimaria Walt., I. cinerea Willd., I. coerulea Roxb., I. endecaphylla Willd., I. erecta Thumb., I. glabra L., I. hirsuta L., I. indica Lam., I. mexicana L., I. emarginata Poir.

Die größte Menge Indigo wird in Indien aus I. tinctoria gewonnen; was jedoch die Qualität des gelieferten Productes anbelangt, so nimmt I. pseudotinctoria den ersten Rang ein.

Außer den Indigoferaarten gibt es noch andere Pflanzen die Indigo enthalten und zum Theil auch dieserthalben cultiviert werden. Zu diesen gehören der Waid oder Isatis tinctoria, ferner Nerium tinctorium, Marsdenia tinctoria, Polygonum tinctorium, Asclepias tingens etc.

Unter diesen Pflanzen ist der Waid am bemerkenswertesten, schon deshalb, weil er, wie in der Einleitung angedeutet wurde, in früherer Zeit eine sehr bedeutende Rolle spielte.

Der Waidbau [1]) wurde besonders in der Normandie, in der Provence und in Languedoc in großem Maaßstabe betrieben.

---

[1]) Wer sich darin des Näheren unterrichten will, dem sei das Buch von C. F. Scherf über Waidindigküpen, (Weimar 1842) und Heinrich's „Cultur des Waid und Indigbereitung aus demselben," Wien 1812 empfohlen.

Zu den waidbauenden Ländern gehörten ferner England und Deutschland. In Deutschland war der Waidbau in Schlesien, in der Kurmark, sowie in der Gegend von Magdeburg und namentlich in den thüringischen Ländern zuhause, wo im Jahre 1616 noch dreihundert Dörfer von demselben lebten und fünf Waidstädte, Erfurt, Gotha, Arnstadt, Langensalza und Tannstadt, den ausschließlichen Waidhandel betrieben.

Durch die allgemeine Einführung des Indigo aus den Indigoferaarten büßte jedoch der Waid seine Bedeutung vollständig ein, denn obschon der in demselben enthaltene Indigo dem aus den Indigoferaarten gewonnenen ebenbürtig ist, so bedingt doch die geringe Menge [1]) von Indigo, die der Waid enthält, dass sich die oft versuchte Gewinnung [2]) aus dem Letzteren nicht rentiert. Diese Erkenntnis hat jedoch sehr lange auf sich warten lassen, da die Waidbauer mit sehr großer Zähigkeit an dem Glauben hiengen, der Waid könne unmöglich schlechter als Indigo sein, oder von diesem gar vollständig verdrängt werden. Ja, noch im Anfange unseres Jahrhunderts glaubten Manche fest, dass aus dem Kampfe des Waid mit dem Indigo, der Erstere als Sieger hervorgehen werde, wie aus dem Schriftchen von Resch „Sieg des Waidindigs über den ausländischen Indig" leicht ersichtlich ist.

Gegenwärtig beschränkt sich die Anwendung des Waid auf die nach ihm benannte Küpe, welcher er als Gährungsmittel zugesetzt wird.

Von den andern, indigoführenden Pflanzen verdienen noch Nerium tinctorium und der Färbeknöterich Polygonum tinctorium Erwähnung.

Die erstgenannte Pflanze wird in Indien zur Indigogewinnung benützt und zeigt hiebei sogar gewisse Vortheile gegenüber den Indigoferaarten; so braucht dieselbe keinen so guten Boden und keinen so theueren und mühsamen Anbau; auch ist diese Pflanze weniger Zufälligkeiten ausgesetzt, als die Indigoferaarten.

---

[1]) Die Menge des im Waid enthaltenen Indigos beträgt etwa $^1/_{30}$ von der, welche die Indigoferaarten enthalten.

[2]) Napoleons Continentalsperre und der ausgesetzte Preis von 500.000 frs. für denjenigen, welcher den Indigo am vortheilhaftesten aus der Waidpflanze darstellen würde, waren die hauptsächlichste Veranlassung hiezu.

‿us Polygonum tinctorium wird in China, wo man diese Pflanze ‿" nennt, sehr guter Indigo gewonnen. Sehr schöne Proben . erhielt die französische Regierung im Anfange unseres Jahr- ›rts, was den Anstoß zu den vielfachen Versuchen gegeben lie Cultur einer Indigo liefernden Pflanze auch in Europa ein- ren. Die aus China angekommenen Samenkörner des Poly- n wurden in Montpellier gesäet und in der Sitzung der Aka- ‹ am 28. October 1838 legte Bérard aus Montpellier zuerst :n von Indigo vor, der auf französischem Boden erzeugt war. ›m wurden in den verschiedenen Gegenden Frankreichs über .cclimatisation dieser Pflanze und Gewinnung des Indigo dar- Versuche angestellt, unter welchen die von Girardin und sser in Rouen beweisen, dass die Ergiebigkeit des Samens · Pflanze hauptsächlich von der Qualität des Bodens ab- , so dass das Erträgnis zweier verschiedener Böden, wenn sie denselben meteorologischen Einflüssen unterworfen sind, ein verschiedenes sein kann. Auch fanden sie, dass humusreiche ən der zum Anbau des Polygonum passendste Boden sei.

Die aus dem Polygonum erhältliche Menge von Indigo beträgt $^3/_4$ %.

Auch auf der Wiener Gewerbeaustellung im Jahre 1845 ex- ‹te Dr. Duschek aus Krumau in Böhmen verschiedene Indigo- ‹, sammt Ausfärbungen; dieselben stammten aus Polygonum, r in Böhmen acclimatisiert hatte. In diesem Lande soll diese ze besonders in feuchtem Boden, ferner unter Obst- und Maul- ›äumen sehr üppig gedeihen.

Gebrüder Moro in Klagenfurt exponierten Indigo aus Polygonum, ıer in Kärnthen gewachsen war, und soll er auch in diesem e sehr gut gedeihen.

Trotz aller dieser Bemühungen, die Fabrication des Indigo in pa einzuführen, ist dies bis heute nicht gelungen und haben Unternehmungen auch in Zukunft wenig Aussicht auf Erfolg.

Ein dem Indigo ähnlicher, vielleicht damit identischer Farbstoff findet sich genden Pflanzen: Mercurialis perennis, Melampyrum arvense und mpyrum crystatum, Polygonum fagopyrum, Polygala brac- ta, Croton tinctorium und Croton verbascifolium, Phytolacca ıdra und Phytolacca mexicana, Monotropa hypopitus, Cicho- Intybus, Pimpinella coerulea, Fraxinus excelsior, Coronilla

emerus, Inula Helenium, Saphora tinctoria, Rhamnus alaternus, Rumex sanguineus, ferner in manchen Asclepia, Bigonia, Amorpha und Sophora-Arten, in Galega tinctoria und Spilanthus tinctoria etc.

Auch im thierischen Organismus kommt Indigo vor; so wurde er von Bizio[1]) im Schweiß, von Herapath[2]) im Eiter gefunden.

Wichtiger ist sein Vorkommen im Harn, in welchem er sich, besonders bei chronischen Darmerkrankungen, in größeren Mengen und zwar in Form von indoxylschwefelsaurem Kali zeigt.[3])

Bei Cholera infantum und jeder Form der Tuberculose ist diese Substanz in großen Mengen im Harn enthalten, so dass dieses ihr Vorkommen ein geradezu wichtiges diagnostisches Merkmal für die letztere Krankheit bildet.

Nach F. Hoppe[4]) ist er sogar ein constanter Harnbestandtheil; im Hundeharn zeigt er sich noch viel häufiger als in dem des Menschen, und zwar besonders zur Sommerszeit.

Was den Ursprung des im Harn vorkommenden Indigo's anbelangt, so ist die Annahme Jaffé's, er stamme wenigstens zum Theil aus dem Indol die plausibelste.

Das Indol ist ein Product der Pankreasverdauung im Darmcanal, wird größtenteils mit den Fäces entleert und ertheilt diesen ihren charakteristischen Geruch. Ein Theil wird jedoch resorbiert und tritt später im Harn als indoxylschwefelsaures Kali aus.

Jaffé fand dementsprechend bei einem tödtlich verlaufenden Falls von Ileus (Incarceration des Dünndarms) colossale Mengen von Indigo im Harn. Wenn man ferner Indol einem Kaninchen subcutan injiciert, so kann man eine vermehrte Indigo-Ausscheidung im Harn nachweisen.[5]).

---

[1]) Wiener Ak. Ber. 39. 32.

[2]) Chem. News. 10. 169.

[3]) Hassal, Chem. Gaz. 1854, 320. Siehe auch Sicherer Ann. Ch. Ph. 90. 120.

[4]) Archiv f. path. Anat. Bd. 27, p. 385.

[5]) Jaffé, Medicin. Centralbl. Jahrg. 1870, pag. 514. Siehe auch die Versuche von Masson, in Archives de Physiologie etc. Brown Sequard, Charcot, Vulpian, Now. 1874.

Der Färberindig und sein Anbau.

Der Färberindig, Indigofera tinctoria, erreicht eine Höhe von 1—1½ *m*; wenn man ihn nicht beschneidet, trifft man ihn oft mannshoch an. Der Stengel ist einfach, halbholzig, kahl, ungefähr fingerdick, am oberen Ende in viele aufrechtstehende Zweige getheilt, an welchen die unpaarig gefiederten Blätter sitzen. Die Fliederblättchen sind eiförmig, gegenständig und bläulich angelaufen; die Blumen sind gelb oder rothbunt und wachsen in Trauben, die kürzer sind als die Blätter, in deren Winkel sie stehen. Die Hülsen sind sichelförmig gekrümmt, mit kurzen, silbergrauen Härchen bedeckt. Der Samen ist dunkelgrün oder schwärzlich und ungefähr so groß wie ein Pfefferkorn. Die Wurzel entwickelt sich schnell und breitet sich weithin aus. Die Pflanze verbreitet am Abend einen ziemlich starken Geruch. Die Blätter besitzen einen unangenehmen Geschmack und faulen leicht. Die Pflanze ist perennierend; sie dauert zehn Jahre und noch länger; doch geben schon zwei Jahr alte Pflanzen weniger Indigo als einjährige. Sie ist in Kamboya in Ostindien heimisch, lässt sich aber in allen heißen Ländern acclimatisieren.

Was nun den Anbau [1]) dieser Pflanze anbelangt, so ist in erster Linie auf die Wahl des Samens zu achten: Ein alter Samen keimt zu spät, oder auch gar nicht; ist er andererseits zu wenig reif, so bekommt man nur schwache, ja mitunter gar keine Pflanzen.

Man muss also die jüngsten, reifsten, vollkommensten Samenkörner zur Aussaat nehmen, wenn möglich solche von einjährigen Pflanzen. Man erntet ihn vollständig reif, was man an den Hülsen erkennt, die anfangs grünlich, dann gelblich, endlich dürr und dunkelgrau werden. Wird er nicht gleich ausgesäet, so muss er beim Aufheben sorgfältig vor Staub und Insecten bewahrt werden.

---

[1]) Außer den bereits im Vorwort angeführten Werken von Perottet und Beauvais Raseau, in welchen der Anbau der Indigopflanze und die Gewinnung des Indigo aus derselben ausführlich besprochen werden, findet man noch des Näheren darüber in: Dépierre „über die Bereitung des Indigo in Pondichéry und an der Küste von Koromandel" Bulletin de Rouen, 1876, pag. 484. ferner in: A. Köchlin-Schwarz, Bulletin de la soc. indust. de Mülhouse, Bd. 28, pag. 807.

Für den Anbau wählt man hochgelegene, abhängige Orte, welche die nöthige Feuchtigkeit durch Regen erhalten. Der Boden soll kräftig, eher fett als sandig sein und wird er vor dem Eintritt der Regenzeit mehreremale geackert. Im Monat März, wenn der Boden ungefähr 40—50 *cm* tief durchfeuchtet ist, werden beiläufig alle 6 *cm* [1]) Samenkörner in kleine, etwa 40—45 *cm* von einander entfernte Furchen ausgelegt, so dass 1 *ha* Land ungefähr 14 *kg* Samen braucht; dann wird das Feld wieder geebnet. Die Samenkörner gehen nach 3 bis 5 Tagen auf und die Pflanze erreicht bald eine Höhe von 6 *cm*, wo alsdann mit dem flüchtigen Ausjäten des Feldes begonnen und dieses fortgesetzt werden muss, bis die Sträucher 20—24 *cm* hoch sind.

Bei günstiger Witterung beginnt die Blüte nach drei Monaten, womit der richtige Zeitpunkt für den ersten Schnitt gegeben ist. Zu verschiedenen Zeiten und in verschiedenen Stadien der Entwicklung zeigen die Pflanzen einen verschiedenen Gehalt an Indigo und erreicht dieser sein Maximum zur Zeit der Blüte. Dass die Pflanzen den vortheilhaftesten Grad der Entwicklung (für die Indigogewinnung nämlich) erlangt haben, soll man unter anderem auch daran erkennen, dass die Blätter eine leichte Veränderung zeigen, indem sie eine etwas gelbliche Färbung annehmen. Es werden die Pflanzen, wenn sie in dieses Stadium eingetreten sind, mit Hilfe von scharfen Sicheln dicht am Boden abgeschnitten und zwar hat dies so schnell wie möglich zu geschehen, da der Indigogehalt derselben sehr raschen Schwankungen unterworfen ist.

Die Zeit der ersten Ernte fällt also im Juni, doch hängt diese von dem Klima des betreffenden Landes ab: Je heißer dieses ist, um so rascher entwickelt sich der blaue Farbstoff und desto früher kann geerntet werden. In kälteren Klimaten wird erst im zweiten Jahr geerntet. — Der zweite Schnitt erfolgt im September und der dritte, quantitativ der schwächste, im Jänner. Was das Verhältnis dieser drei Schnitte, in Bezug auf Quantität und Qualität des Productes anbelangt, so differieren hierin die Angaben jener Autoren, die über diesen Gegenstand berichten. Es scheint dies also bei verschiedenen Indigopflanzen verschieden zu sein.

---

[1]) Diese Zahlen beziehen sich auf die Art des Anbaues in Pondichéry; dass dies an andern Orten um Geringes abweichend gehandhabt wird, ist wohl selbstverständlich.

Alle drei Schnitte liefern zusammen ungefähr 20 *hl* Blätter.

Die abgeschnittene Pflanze, Nil genannt, wird in Bündeln gebunden und noch an demselben Abend weiter verarbeitet.

Der Wert dieses Rohmaterials ist je nach dem Boden verschieden; der eine Boden bringt Pflanzen hervor, welche viel Stengel und wenig Blätter haben; der andere wieder solche, die viel Blätter besitzen. Da die Blätter von allen Theilen der Pflanze am meisten Farbstoff enthalten, so hängt die Ausbeute an Indigo im allgemeinen von der Quantität der geernteten Blätter ab. Doch sind auch andere Umstände von Einfluss, namentlich die Bodenbeschaffenheit, die klimatischen und Witterungsverhältnisse; fällt kein Regen, so wächst die Pflanze schneller, enthält aber weniger Indigo, während der Gehalt an letzterem durch vielen Sonnenschein vermehrt wird; in einem trockenen Jahr enthält die Pflanze mehr Indigo als in einem nassen.

Es ist daher das Erträgnis sehr unsicher und schwankend. Auch sind die Pflanzen sehr vielen Zufälligkeiten ausgesetzt: Durch zu starke Sonnenhitze verbrennen die Blätter, wodurch die Ausbeute an Indigo, sowohl in quantitativer als qualitativer Hinsicht sehr beeinträchtigt wird.

Besonders gefürchtet von den Besitzern der Indigoplantagen ist eine Raupenart, die mitunter in solchen Massen auftritt, dass oft über Nacht die Blätter von ganzen Plantagen abgefressen werden. Es sind verschiedene Mittel dagegen vorgeschlagen worden, deren praktische Anwendung jedoch sämmtlich an der colossalen Ausdehnung, welche die Indigofelder besitzen, scheitert.

Die rationelle Cultur der Indigopflanze gehört daher zu den schwierigsten Aufgaben des Landwirtes.

Die Gewinnung des Indigo.

Die Länder, in welchen die Cultur der Indigopflanzen und die Gewinnung des Indigo aus denselben, in dem allergrößten Maaßstabe betrieben wird, sind in erster Linie Indien, in zweiter Amerika; von geringerer Bedeutung ist sie in Afrika (Ägypten etc.) und China. In Amerika kannte man diese Fabrication schon zur Zeit der Entdeckung. In Indien werden die verschiedenen Indigoferaarten seit undenklichen Zeiten behufs Indigogewin-

nung cultiviert. Dieses Land liefert auch noch heutigen Tags die größte Menge Indigo, was insbesondere den Engländern zu verdanken ist, die seit dem Ende des 18. Jahrhunderts diese Fabrication in Indien mit großem Erfolge betreiben.

Die Gewinnung des Indigo geschieht dort in den sogenannten Indigoterien oder Factoreien und besteht darin, dass die Pflanzen in einer Reihe von Kufen einer Gährung unterworfen werden, wodurch das Indican, in welcher Form der Indigo in den Pflanzen enthalten ist, in Indigotin (so nennt man den reinen blauen Farbstoff des Indigo) und in eine Art Zucker Indiglucin, gespalten wird.

Hand in Hand mit dieser Spaltung des Indican's geht die Reduction des gebildeten Indigotin's zu einem im Wasser löslichen Körper, dem Indigweiß.

Nach genügend langer Gährung findet sich also der ganze Indigo, den die Pflanzen enthielten, als Indigweiß in dem Wasser, das zum Einweichen derselben verwendet wurde, gelöst. Dieses wird nun in eine Reihe tiefer stehender Kufen abgelassen und hier durch Oxydation das Indigweiß in Indigblau verwandelt.

Als Oxydationsmittel dient der Sauerstoff der Luft.

Dass nun die Luft mit der Lösung des Indigweiß in möglichst innige Berührung komme, wird die Flüssigkeit geschlagen, weshalb die Kufen, in welchen dies geschieht, Schlagkufen genannt werden. Das Schlagen wird entweder durch Arbeiter, die die Flüssigkeit mit Bambusstöcken bearbeiten, oder durch Maschinen besorgt.

Da Indigoblau ein im Wasser unlöslicher Körper ist, so scheidet er sich in dem Maaße, als er durch Oxydation des Indigweiß entsteht, als blauer Satz aus.

Durch Filtrieren von der Flüssigkeit, in der er sich befindet, befreit, braucht er dann bloß getrocknet zu werden, um jenes Product zu geben, das wir mit dem Namen „Indigo“ kurzweg bezeichnen und welches, wie wir später sehen werden, kein einheitlicher Körper ist, sondern ein Gemisch von mehreren darstellt.

Nachdem wir in kurzen Umrissen ein Bild der Indigogewinnung gegeben haben, gehen wir nun zur detaillierten Beschreibung dieser Fabrication über.

Da, wie schon am Schlusse des vorhergehenden Capitels gesagt wurde, der Gehalt der Indigopflanzen nicht nur zu verschiedenen Zeiten verschieden, sondern auch plötzlichen Schwankungen unterworfen ist, so kann sich die Fabrication des Indigo nur dann erfolgreich gestalten, wenn man in der Lage ist, rasch arbeiten zu können. Dies ist nur bei genügend großen Fabriksanlagen möglich. Es müssen daher Zahl und Größe der Fabriken im Einklange mit der Größe der Anpflanzungen stehen.

Zur Fabrication nimmt man an manchen Orten die frischen Pflanzen, an anderen werden sie hingegen erst getrocknet, in Holzbehältern gut aufbewahrt und zwar so lange, bis die grünen Pflanzentheile stahlgrau geworden sind.

Die Pflanzen kommen zuerst als Bündel in die sogenannten Einweichkufen (Steeper). Diese sind viereckig, aus Backsteinen gebaut und gut verkittet.

Man füllt die Kufe dreiviertelvoll mit Wasser und legt die Bündel horizontal ein; und zwar so viele, dass das Wasser noch einige Zoll darüber steht; mit Hilfe von eingeklemmten Balken werden sie unter Wasser gehalten. Die Flüssigkeit der Einweichkufen wird Nila (Nila water) genannt und werden an manchen Orten verschiedene Substanzen der Nila zugesetzt. In Sumatra z. B. setzt man der Nila die Blätter eines Farnes, der dorten Paku Saba genannt wird, oder auch jene Flüssigkeit zu, die man durch Einweichen der krautigen Theile von Willughbeia javanica Bl. oder von Echites batamensis Bl. gewinnt.

In diesen Einweichkufen fangen nun die Pflanzen sehr bald zu gähren an, wodurch das Indigblau derselben in Lösung gebracht wird. Diese Gährung darf nur eine ganz bestimmte Zeit dauern; lässt man zu lange gähren, so leidet dadurch die Qualität des Indigo; dauert die Gährung zu kurze Zeit, so bleibt noch ein Theil des Indicans in der Pflanze und geht somit verloren.

Bei einer äußern Temperatur von 35° C. dauert die Gährung etwa 18 Stunden; bei niedrigerer Temperatur natürlich längere Zeit und bei sehr heißer Witterung ist sie schon nach 6 Stunden beendigt. Die Zeitdauer der Gährung hängt jedoch nicht allein von der Temperatur ab, sondern wird auch von der größeren oder geringeren Reife der Pflanzen sehr beeinflusst: So gähren junge Pflanzen früher; auch frisch geschnittene Pflanzen gähren früher, als solche die schon gelagert haben.

Weil nun die verschiedenen Pflanzen bei der Gährung ein verschiedenes Verhalten zeigen und von dem günstigen Verlauf der Gährung die Indigoausbeute sowohl in quantitativer als qualitativer Beziehung abhängt, so darf man eine Kufe nur mit gleichem Material beschicken. Man darf daher nicht z. B. Pflanzen von zwei Monaten mit solchen von vier Monaten zusammen gähren lassen.

Meistens lässt man die Gährung in alkalischer Lösung vor sich gehen, was man so erreicht, dass man der Nila Kalk oder Ammoniak zusetzt.

Die Gährung manifestiert sich durch eine lebhafte Gasentwicklung [1]), wobei das Niveau der Flüssigkeit steigt. So lange nun dieses Steigen dauert, darf die Gährung nicht unterbrochen werden. Wenn jedoch das Niveau zu sinken anfängt, die an die Oberfläche tretenden Gasblasen gleich zerplatzen, die Flüssigkeit an der Oberfläche kupferfarben anläuft, beim Aufrühren intensiv gelbgrün gefärbt erscheint und dabei einen angenehmen süßlichen Geruch zeigt, so sind dies Zeichen, dass die Gährung unterbrochen werden muss.

Es wird auch von Zeit zu Zeit aus einem, an dem untern Theil der Kufe angebrachten Hahn eine kleine Flüssigkeitsprobe abgelassen — da die tiefer gelegenen Schichten der Flüssigkeit schneller gähren, als die an der Oberfläche gelegenen — und beurtheilt man nach dem Aussehen und dem Geschmack derselben den Stand der Gährung (gegen das Ende der Gährung fängt die Flüssigkeit an herbe zu schmecken und scheint an Zunge und Gaumen zu kleben).

Nach vollendeter Gährung lässt man die Flüssigkeit, welche jetzt den ganzen in den Pflanzen gewesenen Indigo als Indigweiß gelöst enthält, in die tiefer stehenden Schlagkufen (beating vat) ab. Die zurückbleibenden Pflanzen sehen grau aus und

[1]) Das sich hier entwickelnde Gas ist auch analysiert worden und erwies sich hiebei als sehr kohlensäurereich und zwar steigert sich die Menge der Kohlensäure gegen das Ende der Gährung zu.

	Gegen die Mitte der Gährung	Beim Aufhören der Gährung
CO_2	27·5 %	40 %
O	5·8 %	4·5 %
N	66·7 %	55 %

Kohlenwasserstoffe sollen in dem Gas nicht enthalten sein (?)

haben mehr als dreiviertel von ihrem Gewicht (12—14% an festen Bestandtheilen) verloren.

Die in die Schlagkufen abgelassene Flüssigkeit ist von hellgrüner Farbe und wird, bevor man mit dem Schlagen beginnt, kürzere oder längere Zeit gerührt. An manchen Orten lässt man nur einige Minuten rühren.

Das Schlagen hat — außer der Oxydation des Indigweiß zu Indigblau — den Zweck, die in der Flüssigkeit enthaltene große Menge von Kohlensäure zu entfernen; endlich auch, die ausgeschiedenen feinen Indigotheilchen zu Körnern und Flocken zu formieren. Es geschieht mit Hilfe einer Walze, an welcher Schaufeln, Rührlöffel oder am besten Rührkästen angebracht sind; die Triebkraft ist Wasser, Pferde oder Neger. Oder aber, und dies ist die ältere Methode, es wird die Flüssigkeit von Negern mit Bambusstöcken geschlagen, oder es steigen zehn bis zwölf nackte Männer in die Kufe und bearbeiten die Flüssigkeit mit Schaufeln, so zwar, dass je zwei gegen einander arbeiten.

Das Schlagen dauert, je nach der Reife der Blätter, $1^1/_2$—3 Stunden und darf nicht zu lange fortgesetzt werden, weil sonst die Qualität des Indigo darunter leidet.

Beim Schlagen zeigt sichs nun, ob die Gährung richtig verlaufen ist, oder ob man bei derselben einen Fehler begangen hat. Hiernach richtet sich der Grad der Durcharbeitung.

Eine Kufe, welche richtig gegohren hat, ist leicht zu bearbeiten; obwohl sie beim Schlagen stark schäumt, hört dies sogleich auf, wenn sich der ausgeschiedene Indigo zu Körnchen formiert. Sobald diese Körnchen groß und rund zu werden anfangen, nimmt das Wasser eine dunkelgoldgelbe Farbe an und schlägt man dann noch kurze Zeit, so bildet sich ein kleines rundes Korn, das sich aus dem Wasser klar abscheidet, wobei weder ein Schaum, noch eine Trübung zu sehen ist.

Sind bei der Gährung Fehler geschehen, so schäumt die Kufe mehr beim Schlagen. Um diesen Schaum, der insbesondere das Absetzen des Indigo sehr erschwert, zu beseitigen, gibt man in die Kufe einen Löffel voll Öl [1] (meist Sesamöl). Die Flüssigkeit zeigt

---

[1]) Nach Perottet, welcher die Fabrication des Indigo in Afrika ausführlich beschreibt, soll dieser Oelzusatz sogar schädlich wirken und ein Zusatz von Kalk viel besser sein.

auch nicht die goldgelbe Farbe einer gut gegohrenen Kufe, sondern ist röthlich.

Entstehen rundliche große Körner, so wird fortgeschlagen und hiebei das Kleinerwerden derselben genau beobachtet Werden sie so klein wie feiner Sand und ist dabei die Flüssigkeit klar, so kann man mit dem Schlagen aufhören und den Indigo sich absetzen lassen.

Mitunter bedeckt sich die Flüssigkeit mit einer dicken fettigen Schaumkruste, welche selbst durch bedeutenden Oelzusatz nicht zu beseitigen ist. Dies geschieht, wenn eine Kufe zu lange gegohren hat. In diesem Fall muss weniger stark geschlagen werden; der Schaum zertheilt sich dann von selbst in kleine Partien, die dann auf der Oberfläche der Flüssigkeit treiben.

Nach vollendetem Schlagen gibt man der Flüssigkeit der Schlagkufen meist einen Zusatz, der das Absitzen des Indigo's beschleunigen soll; dergleichen Zusätze sind: Alkalien, Bleizucker, Galläpfelabsud, Citronensaft etc. In Pondichéry wird zu diesem Zwecke eine Abkochung der Jamblonrinde[1]) verwendet, die wahrscheinlich infolge ihres Gerbstoffgehaltes wirksam ist. In neuester Zeit erachtet man es in einigen Indigoterien für günstig, den Schlagkufen gleich zu Beginn der Operation Ammoniak zuzusetzen und ist ein so erzeugtes Product unter der Bezeichnung Ammoniakindigo auf dem Londoner Markt erschienen.

Hat sich der Indigo vollständig abgesetzt, so wird die oberhalb desselben befindliche Flüssigkeit abgelassen. Es geschieht dies durch Löcher, die in verticaler Reihe an den Schlagkufen angebracht sind; als Verschluss dienen hölzerne Pflöcke. Beim Ablassen wird nun zuerst der Pflock, der das oberste Loch verschließt, herausgezogen; das abfließende Wasser soll keine Spur von grüner Färbung zeigen; dann wird die Flüssigkeit aus dem zweiten, tiefer liegenden Loch abgelassen; dann aus dem dritten, vierten u. s. f.

Der in der Schlagkufe zurückbleibende Indigosatz wird nun entweder auf Leinwandfilter (Seihbeutel oder Säcke) zum Ab-

---

[1]) Diese Substanz dient dort auch zum Beschweren geringerer Indigosorten, was so geschieht, dass man sie dem Indigosatze beim Auskochen, von dem später die Rede sein wird, zugibt.

tropfen gebracht, mit Wasser gewaschen und getrocknet, oder er wird gekocht. In diesem letzteren Falle wird er in Rinnen gebracht, die ihn zu einem, beim Kochkessel stehenden Bottich leiten.

Es ist dies eine gemauerte Cisterne, die Fecula vat genannt wird. Aus dieser pumpt man den Indigosatz mit Hilfe einer Handpumpe in den Kochkessel, wo er mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt, 4—5 Stunden, unter fleißigem Umrühren gekocht wird. An manchen Orten wird jedoch bloß aufgekocht, um eine zweite Fermentation des Indigo, wodurch dieser schwarz würde, hintanzuhalten.

Durch dieses Kochen wird der Indigo schöner, feuriger und erhält jenes beliebte violette, sammtartige Aussehen.

Es scheint dies darauf zu beruhen, dass durch das Kochen ein gelber, im rohen Indigo stets enthaltener Extractivstoff entfernt wird.

Nach dem Kochen lässt man ihn erkalten und nach diesem in die Sammelkästen fließen, woselbst er 3—4 Stunden bleibt.

Diese Kästen sind 20′ lang, 10′ breit und 3, hoch, [1]) haben einen doppelten durchlöcherten Boden und stehen in einem gemauerten Bassin, dessen Sohle nach einer Ecke hin geneigt ist, um das Wasser abfließen zu lassen; im Innern sind sie mit einem dichten Baumwollzeug ausgeschlagen, um den Indigo zurückzuhalten; dieser wird auch noch mit einem Zeug überdeckt, um Staub und Schmutz fern zu halten.

Von hier kommt der Indigo in einen starken Pressbeutel und wird möglichst gleichmäßig und sorgfältig ausgedrückt, damit beim nachfolgenden Trocknen desselben keine Risse und Sprünge entstehen.

Nun folgt das Trocknen des Indigo.

Es wird zu diesem Zwecke der Indigo entweder in Kästen ausgebreitet und im Schatten getrocknet, oder es geschieht dieses Trocknen in eigenen Trockenhäusern, in welch' letzterem Falle er aber zuerst in kleine Stücke geschnitten wird.

Bei der ersten Art des Trocknens wird, um dem Indigo mehr Festigkeit zu geben, der Satz kurz vor dem völligen Austrocknen gut durchgeknetet.

---

[1]) Die Kästen können natürlich größer oder kleiner sein; die oben angegebenen Zahlen sollen nur dazu dienen, ein Bild von der Gestalt derselben zu geben.

Die zweite Art des Trocknens, nämlich die in Trockenhäusern ist jedenfalls rationeller. Es sind dies hohe, luftige, gut ventilierte Gebäude, meist mit Bäumen umpflanzt, um das directe Sonnenlicht abzuhalten. Man schneidet den Indigosatz mit Hilfe eines Messingdrahtes in Stücke von etwa 200 *gr*, welche nun auf die im Trockenhause befindlichen Hürden gebracht werden. An manchen Orten sind diese Letzteren mit einer Lage Asche bedeckt.

Es wird nun zuerst langsam, ohne Luftzug, dann rascher getrocknet, wobei die Indigostücke alle zwei bis drei Tage gewendet werden müssen. Nach etwa 60 Tagen, oder länger, ist der Indigo trocken. In diesem Stadium ist er meist mit einem weißlichen Anflug bedeckt, welcher abgebürstet werden muss.

An manchen Orten wird jetzt der Indigo noch einem Schwitzen unterworfen, da ein nicht vollkommen ausgetrockneter Indigo weniger haltbar ist. Er wird zu diesem Behufe in Fässern geschichtet, mit Baumwollblättern und Tüchern gut bedeckt und so drei bis vier Wochen an einem mäßig warmen Orte stehen gelassen. Schon nach wenigen Tagen entwickelt er hiebei einen angenehmen Geruch, später bedeckt er sich mit weißen Pünktchen oder einem dünnen Anflug von Schimmel. Man nimmt ihn nun heraus, reibt den Schimmel ab und lässt ihn an der Luft vollends trocken werden.

Er ist dann schön blau, sammtartig und zum Versandt bereit.

Will man ihm ein kupferiges Aussehen geben, so muss er noch stärker getrocknet werden.

Was die Ausbeute an Indigo anbelangt, so liefern 100 *kg* trockene Pflanzen, bei Anwendung frischen Krautes $1^1/_2$—$1^3/_4$, höchstens 2 *kg* Indigo.

Nach einem zweiten Verfahren gewinnt man den Indigo aus früher getrockneten Blättern.

Bei Anwendung dieses Verfahrens werden die Pflanzen nur bei trockenem warmen Wetter geschnitten, weil das Trocknen nasser Blätter zu viel Zeit beanspruchen und somit einen Farbstoffverlust im Gefolge hätte.

Man trocknet die reifen Pflanzen zwei Tage lang im Sonnenschein, drischt sie dann, um Blätter und Stengel zu trennen und bewahrt sie in Magazinen auf. Frisch getrocknete Blätter müssen ohne Flecken sein und sich zwischen den Fingern leicht zerreiben

lassen. Nach einwöchentlicher Lagerung geht die schön grüne Farbe derselben in ein lichtes Blaugrau über.

Behandelt man die Pflanzen, bevor sie diesen Farbenübergang zeigen, mit Wasser, so geben sie an dieses kein Pigment ab; dies geschieht jedoch in größtem Maaße, wenn sie die erwähnte blaugraue Färbung angenommen haben.

Sie werden nun in einer Kufe mit der sechsfachen Menge Wasser eingeweicht und zwei Stunden, unter fortwährendem Rühren darin belassen.

Das schön grün gefärbte Macerationswasser wird nach dieser Zeit in eine Schlagkufe abgelassen und der Indigo daraus auf die bereits beschriebene Art gewonnen.

Dieses Verfahren der Indigogewinnung hat den Vortheil, dass bei demselben die vielen Störungen, die bei der Gährung eintreten können, wegfallen. Es ist aber dessenungeachtet nicht sehr empfehlenswert, da es viel Sorgfalt beansprucht, und demzufolge auch theuer ist.

Gewinnung des Indigo in Russland aus Polygonum tinctorium.

Die Einführung der Indigocultur in die russischen Besitzungen im Kaukasus datiert sich vom Jahre 1835.

Am besten gedeihen hier die chinesischen Pflanzen, so dass die Samen aus China bezogen werden; denn während die chinesische Pflanze zu Elisabethpol 4—4$^1/_2$ Fuß hoch wird, erreicht die indische Pflanze an diesem Orte nur eine Höhe von etwas über 1 Fuß.

Wenn sich die ersten Blätter der Pflanze zeigen, so werden diese geschnitten und in steinerne Behälter gebracht, die mit Wasser gefüllt sind. Nach etwa 8—10 Tagen zeigen sich auf dem Wasser kupfrige Bläschen; es wird nun in ein zweites, niedriges Bassin abgelassen, drei Stunden der Ruhe überlassen und dann mit großen hölzernen Schaufeln durch 1$^1/_2$—2 *h* hindurch geschlagen. Man lässt dann eine Zeit lang ruhig stehen. Nach etwa 2 *h* hat sich aller Indigo in Form kleiner Körnchen am Boden des Bassins abgesetzt.

Das oben stehende Wasser wird nun abgelassen, der Bodensatz gesammelt und an der Luft etwas getrocknet. Über diese getrocknete

Masse wird ein Baumwollzeug ausgebreitet und mit Asche bestreut. Die Asche soll die Eigenschaft haben, gewisse, den Indigo verunreinigende Bestandtheile zu absorbiren. Dieses Bestreuen mit Asche wiederholt man alle halbe Stunde und zwar so lang, bis die Masse $^1/_{10}$ ihres Gewichtes verloren hat.

Dieser so gewonnene Indigo ist sehr leicht und feinkörnig und kommt an Güte den besten indischen Sorten nahe.

Die Gewinnung des Indigo aus Polygonum tinctorium ist also principiell nicht verschieden von jener aus den Indigoferaarten, wie denn überhaupt die ganze Indigofabrication, die an örtlich so weit von einander getrennten Punkten der Erde, zu verschiedenen Zeiten und an den meisten Orten selbstständig entstanden ist, nach ein und demselben Princip gehandhabt wird. Ob dieses einmal durch eine andere, im chemischen Laboratorium ausgearbeitete Methode verdrängt werden wird, lässt sich heute schwer sagen. Verbesserungsfähig sind gewiss einige Theile der Fabrication, so insbesondere die Gährung, welcher die Pflanzen unterworfen werden.

In allerneuester Zeit scheint diesbezüglich ein bedeutender Schritt nach vorwärts gethan worden zu sein. Schrottky hat nämlich beobachtet [1], dass der, durch einen eigenthümlichen Mikroorganismus hervorgerufene reducierende Gährungsprocess der eingemaischten Pflanze meist aufhört, respective durch Buttersäure- und Fäulnisgährung abgelöst wird, bevor die Pflanzen erschöpft sind. Er schlägt daher vor, die Mikroorganismen künstlich mit Nitraten, bei gleichzeitiger theilweiser Sterilisierung mit Phenol zu nähren und will auf diese Weise eine bedeutend größere Farbausbeute erhalten haben.

Sollte sich diese Angabe bewahrheiten, — was allerdings erst abgewartet werden muss — so würde dies für die Indigogewinnung ein Ereignis von eminenter Bedeutung sein und einen großen Aufschwung der ohnedies schon so bedeutenden Fabrication im Gefolge haben.

---

[1]) Leipziger Monatsschrift für Textilindustrie 1890. pag. 17.

Der Indigo als Handelswaare.

Die Ersten, welche mit Indigo europäischen Handel betrieben, waren die Spanier und Portugiesen; sie exportierten Indigo aus Indien und führten zu gleicher Zeit seine Fabrication in ihren Colonien ein; sie sind die Schöpfer der Indigculturen in Guatemala, Karakas und Brasilien. Die weitere Entwicklung jedoch, welche diese Fabrication in den amerikanischen Colonien nahm, ist das Verdienst der Engländer, welche dieselbe so förderten, dass im Jahre 1773, in dem Zeitraum eines Jahres, von Süd-Karolina allein über eine Million Pfund Indigo zum Export gelangten.

Die indische Production, obschon bedeutend älter, war zu jener Zeit noch sehr gering. Auch hier gebürt den Engländern, die sich seit dem Jahre 1783 der indischen Production annahmen das Verdienst, die Indigfabrication auf ihr heutiges Niveau gehoben zu haben. Die durch die Engländer eingeführte rationelle Cultur der Indigopflanze und der Gewinnung des Indigo aus derselben einerseits, die geringen Kosten, die eine Factorei verursacht und das geringe hiezu nötige Capital andererseits hatten zur Folge, dass gegenwärtig in Indien die Indigocultur dem Anbau des Zuckerrohres vorgezogen wird und der Indigo, mit Ausnahme des Reis, den ersten indischen Handelsartikel bildet.

Auch in Afrika (Ägypten, Senegal etc.) und in China (in den südlichen Provinzen, namentlich in Kuang-si, Kuang-tung und Fo-Kien), gibt es sehr ausgebreitete Indigoculturen.

Wenn wir jedoch den Indigo als Waare des Weltmarktes auffassen, so kommen nur die von Indien (Bengalen), Java und Guatemala in Betracht, während die Bedeutung der andern Indigo's weit geringer und mehr local ist. So kommt der afrikanische Indigo gar nicht auf europäischen Markt (wenigstens nicht als solcher); auch der Chinesische, der zum Theil von vorzüglicher Qualität ist, hat für Europa keine Bedeutung.

Es ist dies ein Umstand, der hervorgehoben werden muss, da fast alle Handbücher, in welchen vom Indigo die Rede ist, diese Unterscheidung nicht treffen und irrtümlicherweise eine Anzahl von Indigosorten als Handelswaare namentlich aufzählen und beschreiben, die an den Orten, wo die großen Indigomärkte stattfinden, also in London, Amsterdam und Rotterdam, gar nicht in Auction kommen.

So existieren die, in den meisten Handbüchern der chemischen Technologie angeführten Indigo's von Jamaica, Carolina, Cuba, Coromandel etc. — wenigstens als solche, — nicht im Handel.

Die Güte der diversen Indigosorten ist je nach Provenienz und Bereitungsweise sehr verschieden. Selbst ein und dieselbe Factorei ist nicht im Stande, immer gleich guten Indigo zu liefern, da die Indigopflanze, respective ihr Farbstoffgehalt sehr von der Witterung abhängt, so dass sie also beispielsweise in einem heißen trockenen Sommer ein besseres Product gibt, als in einem kalten, feuchten.

Wie sehr die Indigoproduction von einem Jahr zum andern variiert, zeigt die nachstehende Tabelle, die vielleicht auch als solche Manchen interessieren dürfte.

Indigoproduction von Bengalen.

Jahr	Quantität F. Mds.*)	Jahr	Quantität F. Mds.
1812	70,000	1830	139,900
1813	78,000	1831	116,600
1814	74,500	1832	120,500
1815	102,500	1833	122,500
1816	115,000	1834	93,900
1817	87,000	1835	95,000
1818	72,800	1836	115,500
1819	68,000	1837	143,600
1820	72,000	1838	89,000
1821	106,000	1839	123,000
1822	72,460	1840	123,400
1823	90,000	1841	162,000
1824	113,000	1842	79,000
1825	79,000	1843	172,000
1826	143,200	1844	143,500
1827	90,100	1845	127,800
1828	148,400	1846	101,300
1829	96,000	1847	107,200

*) angegeben in Factory maunds (1 Factory maund — 38 kg).

Jahr	Quantität F. Mds.	Jahr	Quantität F. Mds.
1848	126,600	1869	91,120
1849	125,000	1870	90,460
1850	112,000	1871	95,650
1851	132,000	1872	131,000
1852	102,000	1873	110,400
1853	109,000	1874	79,280
1854	102,300	1875	127,800
1855	123,600	1876	102,860
1856	78,400	1877	155,150
1857	92,200	1878	113,200
1858	88,500	1879	73,130
1859	106,800	1880	136,200
1860	113,860	1881	135,400
1861	68,000	1882	150,280
1862	109,850	1883	159,390
1863	93,420	1884	166,500
1864	100,640	1885	108,700
1865	102,170	1886	131,260
1866	112,200	1887	131,500
1867	95,500	1888	131,750
1868	105,150		

Die großen Schwankungen im Werte, die in erster Linie von den Ernten abhängen, sind in dem am Schlusse dieses Buches befindlichen Diagramm graphisch dargestellt.

Die verschiedene Qualität des Indigo hängt offenbar von der Art und Menge der fremden Beimengungen, die jeder Indigo stets in geringer oder größerer Menge enthält ab, da ja das eigentlich färbende und wertvolle Princip, das Indigoblau, im reinsten Zustande Indigotin genannt, immer ein und derselbe Körper von unveränderlichen Eigenschaften ist. Dasselbe kommt im käuflichen Indigo in sehr wechselnden Mengen vor: die besten Sorten enthalten 70—90 %, Mittelsorten 40—50 % und die geringsten 20 % und noch weniger. Die andern Bestandtheile sind Indigroth, Indigbraun, Indigleim und Asche, welch letztere der Hauptsache nach aus Carbonaten von Kalk und Magnesia, dann aus Thonerde und Eisenoxyd besteht. Je nachdem nun diese Substanzen in größerer

oder geringerer Menge in einem Indigo enthalten sind, werden auch seine tinctorialen Eigenschaften, die Ausgiebigkeit und der Farbenton verschieden sein.

Ist der Indigo bei seiner Bereitungsweise nicht gekocht worden, so enthält er außer den oben genannten Substanzen noch einen gelben, im Wasser löslichen Extractivstoff, von welchem schon einmal die Rede war (pag. 17). Je mehr er von demselben enthält, desto mehr geht seine Farbe ins Grüne; ja er kann im Indigo in solcher Menge enthalten sein, dass dieser beim Färben statt einem Blau ein Grün gibt. Ein solches Product wurde gegen Ende des vorigen und Anfang dieses Jahrhunderts unter dem Namen Barasitgrün oder Solidgrün auf den Markt geworfen, konnte sich aber nicht halten, weil die damit erzielten Färbungen beim Waschen mit Wasser (infolge der Löslichkeit des gelben Pigments) blau wurden. Der Wert eines Indigo hängt daher nicht allein von seinem procentischen Gehalte an Indigoblau ab, — da ja beim Färben auch das Indigroth und Indigbraun eine Rolle spielen, — ein Umstand, der seine Wertbestimmung zu einer schwierigen Aufgabe macht.

Da nun der Indigo in colossalen Quantitäten zum Färben gebraucht wird, so kann eine schlechte Beurtheilung desselben beim Einkaufe für den Käufer von den allerschwersten Folgen sein. Es muss daher hiebei mit großer Sorgfalt verfahren werden und darf dieses Geschäft nur von Jenen geübt werden, die eine jahrelange Erfahrung darin besitzen. Und auch mit dieser kann ein Indigo dem äußeren Aussehen nach nie mit vollkommener Sicherheit beurtheilt werden und sollte die Prüfung seiner physikalischen Eigenschaften stets mit einer quantitativen Bestimmung seines Farbstoffgehaltes verbunden sein.

Wie wenig mitunter der Preis und der wirkliche Farbstoffgehalt in Übereinstimmung stehen, zeigen die mit vieler Sachkenntnis angestellten Versuche von H. Schlumberger.[1]) Dieser hat eine Anzahl von Indigosorten mit Hilfe der Chlorprobe geprüft und sind die Ergebnisse in der folgenden Tabelle zusammengestellt, aus welcher man ersieht, wie notwendig es für Druckereien und Färbereien ist, sich durch Untersuchung von dem wirklichen Farbstoffgehalt einer zum Kaufe angebotenen Indigosorte zu überzeugen.

[1]) Bulletin de la société industrielle de Mülhouse Nr. 73.

Benennung der Indigosorten		Preis von 1 *kg* zu Mühlhausen im Mai 1811 Francs	Procente Indigotin	Daraus berechneter Preis eines Grades Indigotin Centimes
Java Indigo schön violett		19	71	26·8
„ „ fein violett		24	88	27·3
„ „ „ „		22	78	28·2
„ „ superfein violett		25	85	29·4
„ „ „ „		26	84	31
„ „ purpur		28	89	31·5
„ „ superfein purpur		32	81	31·5
„ „ schön violett		23	71	32·4
„ „ purpur		29	89	28·8
„ „ superfein violett		26	74	35·1
„ „ „ purpur		30	84	35·7
„ „ schön blau	aus einer und derselben nicht sortierten Kiste	22·5	88	25·5
„ „ violettblau			85	26·4
„ „ violettartigblau			84	26·8
„ „ dunkelviolettblau			77	29·2
„ „ mattviolettblau			72	31·2
„ „ schwarzblau			64	35·1
„ „ schön blau	aus einer und derselben Kiste	19·5	73	26·7
„ „ fein purpur violett			63	31
„ „ schwarzblau			56	35
Bengal Indigo fein violett		25	85	27
„ „ „ „		22	78	28·2
„ „ „ „		23·25	82	28·5
„ „ „ „		23	79	29·1
„ „ superfein violett		23·9	82	28·3
„ „ fein violett		22	74	29·7
„ „ „ „		21·5	70	30·7
„ „ superfein violett		25	80	31·2
„ „ „ „		26	83	31·5
„ „ fein violett		25	78	32
„ „ superfein purpur		31·75	95	33·4
„ „ fein rothviolett		25·5	75	34

Benennung der Indigosorten		Preis von 1 *kg* zu Mühlhausen im Mai 1841 Francs	Procente Indigotin	Daraus berechneter Preis eines Grades Indigotin Centimes
Bengal Indigo schwach gefeuert		16	45	35·5
„ „ violett		24	66	36·3
„ „ fein purpur violett		28	73	38·3
Madras Indigo fein purpur violett		12·8	58	22
„ „		12·1	42	28·8
„ „		14	32	43·7
Bombay Indigo hellblau	Aus ein und derselben Kiste	9	35	25·8
„ „ mattblau			31	29
„ „ fleckig und sehr schmutzig			29	31
„ „ schwarzblau			27	33·3
Manilla Indigo blau	Aus ein und derselben Kiste	16	15	32
„ „ dunkelblau			42	38·1
„ „ ordinär blau			42	34·1
„ „ sehr dunkelblau			40	36·2
Kurpah Indigo		15·5	74	20·9
„ „		18	78	23
„ „ blau	Aus ein und derselben Kiste	13·5	68	20
„ „ violettartigblau			54	25
„ „ violettartigblau		14·5	64	22·6
„ „ dunkelblau			64	22·6
„ „ violettblau		16·5	64	26·2
„ „ dunkelviolettblau			60	27·5
Philippinen Indigo		18	43	41·9
Caracas Indigo		20·5	81	25·3
„ „		18	70	25·7
„ „		16	59	27·1
„ „		18	75	27·3
„ „		20·5	66	29·5
„ „		19·5	56	31·2
Guatemala Indigo flora		17·5	55	32·7

Vergleicht man in dieser Tabelle die Preise der einzelnen Indigosorten mit ihrem wirklichen Wert, so bemerkt man bedeutende Abweichungen. Es kommt bei einer Sorte der Grad Indigotin auf 44 cent. zu stehen, während er sich bei einer andern Sorte von gleichem Grad nur auf 20 Cent. stellt, was einen Unterschied von beiläufig 55 $^{0}/_{0}$ zu Gunsten dieser letzteren Sorte bedeutet, welche als gleich reich an Farbstoff zu betrachten ist. Daraus ersieht man, dass manchmal Indigo's von verschiedenen Nüancen gar keinen, oder nur einen sehr unbedeutenden Unterschied im Färbevermögen darbieten, während wieder andere, in ihren Nüancen gleiche Indigo's bei der Untersuchung sich als sehr verschieden erweisen.

Aus der obigen Tabelle ergibt sich ferner die für alle Indigoconsumenten wichtige Thatsache, dass für diese die besten und theuersten Indigo's aus Java und Bengalen in der Regel weniger vortheilhaft sind, als die geringeren Sorten, während bei den Caracas und Kurpah-Indigo's das Gegentheil der Fall ist, deren bessere und theurere Sorten größeren Vortheil gewähren, als die geringeren.

Auch kommt es sehr darauf an, zu welchem Zweck man einen Indigo verwenden will; hier ist nicht allein seine Güte maaßgebend. So geben die mittleren Qualitäten von Bengal und Guatemala und vor allem die rothen Varietäten, in den kalten Küpen die besten Resultate, während man die geringeren Qualitäten mit Vortheil bei den warmen Küpen verwenden kann; doch erzielt man auch hier mit den mittleren rothen Qualitäten die besten Resultate. Beim Zeugdruck sind die mittleren und besseren Sorten vorzuziehen.

Um die Qualität eines Indigo's nach physikalischen Merkmalen festzustellen, wählt man verschiedene Stücke aus, und unterwirft die Bruchflächen derselben einer sorgfältigen Prüfung. Man beobachtet hiebei in erster Linie, ob die letzten Stücke den ersteren gleich sind und ob die verschiedenen Stellen ein und desselben Stückes die gleiche Färbung besitzen, da der Fall nicht ausgeschlossen ist, dass verschiedenartige Sorten miteinander vermischt sind. Schlumberger fand thatsächlich in einem Fasse Javaindigo mehrere Sorten mit einander vermischt, die nach seinen Analysen bis zu 28 $^{0}/_{0}$ im Indigblaugehalte von einander abwichen!

Das Hauptkriterium zur Beurtheilung eines Indigo ist seine Structur. Dieselbe soll nie körnig, sondern von fein

teigiger Beschaffenheit sein; er soll sehr dicht und dabei doch specifisch leicht und nicht hart sein. Sind die Bruchflächen von mehliger Beschaffenheit und von einem feinen Häutchen überzogen, so sagt man: Der Indigo ist offen; im Gegensatze zu dem sogenannten geschlossenen Indigo, welcher dies alles nicht zeigt und demgemäß weniger gut ist. Die Farbe soll schön blau oder röthlichblau, an den Bruchflächen feuriger als aussen sein. Je reiner er ist, desto leichter verbrennt er und desto geringer ist die Quantität der zurückbleibenden Asche; diese ist bei guten Sorten rostfarben, bei geringeren grau. Er soll ferner ganz trocken und leicht zerbrechlich sein. Etwas angefeuchtet gibt ein guter Indigo auf weißem Papier einen Strich, der, wenn er mit Wasser auseinander getrieben wird, schön blau aussieht.

Der Kupferschein, welcher nach vielen Autoren ein Zeichen besonders guter Qualität sein soll, ist nicht maaßgebend für den Kaufmann, da einerseits auch geringe Sorten denselben zeigen, während er bei manchen sehr feinen Indigo's fehlt.

Von denselben Autoren wird auch als Zeichen seiner guten Qualität angegeben, dass er durch Reiben mit dem Nagel einen Kupferglanz annehmen soll! Da diese Eigenschaft ein jeder Indigo (mit Ausnahme der allermindersten Sorten) zeigt, so ist auch dieses Merkmal ziemlich wertlos. — Auch das geringe specifische Gewicht ist kein verlässliches Merkmal [1]), da es, wie viele zu diesem Zwecke angestellte Untersuchungen gezeigt haben, in keinem bestimmten Verhältnis zur Güte des Indigo steht, insbesondere schon deshalb, weil manche Indigo's von sehr guter Qualität beschwert werden.

Infolge seines großen Verbrauchs ist der Indigo natürlich den verschiedensten Verfälschungen ausgesetzt. Sehr häufig wird er schon in Indien mit Asche, geschlemmter Erde, Sand, Schiefermehl, Ziegelpulver etc. vermischt; in Ostindien erfährt er besonders häufig einen Zusatz von Gummi oder vom Auszuge einer Frucht namens Embryopteris gelatinofera, was leicht daran erkannt wird, dass sich ein solcher Indigo leicht durch Wasser erweichen lässt und hiebei schleimig wird. — Die erstgenannten Verfälschungen

---

[1]) Siehe diesbezüglich: Leuchs, Journ. pr. Chem. 1871, IV. 349; ferner Dépierre, Dingler. Polyt. Journ. 225, 601.

zeigen sich durch einen hohen Aschengehalt an. Häufig wird er erst in Europa gefälscht und zwar sind die beliebtesten Mittel: Stärke, fein gestampfte blaue, wollene und seidene Lumpen, Berlinerblau, Russ, Harz etc. Mitunter wird er auch absichtlich an feuchten Orten liegen gelassen, um sein Gewicht zu erhöhen. [1])

Diese Verfälschungen können nun in den meisten Fällen leicht erkannt werden: Enthält er Stärke, so wird er durch Schwefelsäure schwarz; eine Beimischung von blauen Lumpen erkennt man leicht mit Hilfe einer Lupe; enthält er Berlinerblau, so wird seine Farbe durch Behandeln mit Kalilauge abgeschwächt. Einen Harzgehalt endlich erkennt man am Geruch, den er beim Verbrennen entwickelt und seinen Wassergehalt kann man durch den Gewichtsverlust, den er beim Trocknen erfährt, bestimmen.

Eine häufige Verfälschung ist schließlich das Beimischen von schlechten Sorten zu einem guten Indigo.

Zur Charakterisierung der verschiedenen Indigo's gebraucht man in der Handelssprache eigene Bezeichnungen, wie die folgenden:

Sandiger Indigo (indigo sablé), das ist Indigo, dessen Stücke im Innern sandige Stellen aufweisen; fleckiger Indigo (indigo piqueté), das ist Indigo, dessen Stücke mit kleinen, etwa nadelkopfgroßen, weißen und blauen Punkten besäet sind; havarierter Indigo (indigo éventé), Stücke, die mit einer, einem Schimmelanflug ähnlichen Schichte einer Salzauswitterung überzogen sind; verbrannter Indigo (indigo brûlé), auch windbrüchiger Indigo genannt, ist jener, der zu stark getrocknet worden ist; er besteht aus leicht zerdrückbaren, in mehr oder weniger schwarze Bruchstücke zerfallenden Stücken; auch zeigen dieselben im Innern oft weiße Anflüge. [2]) Gebänderter Indigo (indigo rubané), das sind Stücke, an denen man deutlich verschiedenfarbige Schichten unterscheidet; speckiger Indigo, das ist jener, welcher keinen glasigen, sondern einen fettanzufühlenden Bruch zeigt und sich leicht reiben lässt; er ist sehr geschätzt.

Einen sogenannten kalten Indigo, von welchem in manchen Büchern die Rede ist, giebt es nicht.

---

[1]) Der gewöhnliche Wassergehalt des Indigo beträgt 3—6 %.

[2]) Es sich zeigt dies oft bei den besten Sorten; ein solcher Indigo wird von Manchen sogar mit Vorliebe gekauft.

Bei den besseren Indigosorten kommt es im Handel auch auf die Größe und Form der Stücke an, während die niedrigen Sorten auch in Form ganz kleiner Stücke gehandelt werden.

Nach der Form unterscheidet man: Halbstückigen Indigo (indigo demi-pierré), Stücke, die absichtlich oder zufällig in zwei Hälften gespalten sind; man nennt diesen auch Format Halb-carreaux und bezeichnet ihn so: □ [|]. Grob zerbrochenen Indigo (indigo grandcassé) bezeichnet mit △△; es sind dies Stücke, welche sichtbar gröbere Bruchstücke von ursprünglich würfelförmigen Stücken sind. Kleinstückiger oder Indigo-brocken, kleine oft nur mehr körnige Bruchstücke größerer Indigo-würfel u. s. w.

Bengal Indigo. Bengalen (Indien) ist das Land, das von allen indigoproducierenden Ländern die größten Quantitäten liefert; der Bengalindigo ist daher für den Handel der allerwichtigste.

Er kommt gewöhnlich, soferne er nicht beim Transport Schaden genommen hat, in prismatischen, ziemlich großen Stücken in den Handel, welche in vertheerten Kisten aus sehr hartem Holz, die zweimal mit sehr starker Packleinwand überzogen sind, verpackt werden. Der Inhalt einer solchen Kiste beträgt 130—140 *kg.* Die besten Sorten des Bengalindigo sind von schön dunkelblauer Farbe und von gleichmäßigem Korn, haften an der Zunge und nehmen beim Reiben mit dem Nagel einen sehr schönen Kupferglanz an. Frisch gebrochen zeigen sie am Bruche einen schönen purpurblauen Reflex. Von nicht geringerem Wert sind die rothvioletten Sorten des Bengalindigo, die dichter und härter und von glänzenderem Bruche sind. Sie werden namentlich für das Anstellen von Küpen gerne benützt.

Weniger wertvoll dagegen sind die hellblauen Qualitäten, die meist weniger dicht und stark an der Zunge haftend sind, während endlich als die geringwertigsten Bengalindigosorten jene bezeichnet werden können, welche hellblau mit einem Stich in's Graue oder Grünliche erscheinen.

Je nach dem Aussehen werden die verschiedenen Sorten durch eigene Benennungen, wie: Superfein blau, Feinblau, Blauviolett, Purpurviolett, fein violett, ordinär violett, fein roth, gut roth, fein gekupfert, niedrig gekupfert etc. bezeichnet. Der Handel mit Bengalindigo ist fast ganz in den Händen der Engländer. Er wird von Calcutta aus nach Europa verschickt und in London, wo viermal im

Jahr (im Jänner, April, Juli und September) große Indigomärkte abgehalten werden, verkauft.

Die allerfeinsten Bengalindigo's jedoch werden, noch bevor sie auf den europäischen Markt kommen, von Russen und Italienern gekauft, und dienen diesen dann zum Färben sehr feiner Leinen- und Baumwollstoffe (zum Theil auch für Seide).

Der Indigo, welcher in Bengalen erzeugt wird, ist von sehr verschiedener Qualität; am besten ist er in den östlichen Provinzen, je mehr man gegen Westen kommt, desto schlechter wird er.

In der Handelswelt theilt man ihn nach den Provinzen und Districten ein, in welchen er erzeugt wird und versieht jeder Factoreibesitzer seinen Indigo mit einer bestimmten Marke, die jedem einzelnen Stück aufgeprägt wird. Erzeugt ein und derselbe Factoreibesitzer an verschiedenen Orten Indigo, so muss jeder derselben, da ihre Qualität mit dem Erzeugungsort verschieden ist, seine eigene Marke bekommen.

Nach diesen Marken ist man nun im Stande genau sagen zu können, von welchem Factoreibesitzer und aus welcher Gegend ein Indigo stammt; ein Umstand, welcher dem Kaufmann die Übersicht über die große Anzahl der Bengalindigosorten bedeutend erleichtert.

Man kennt im Handel über 300 [1]) Bengalindigosorten, die mit verschiedenen Marken versehen sind. Außer diesen gibt es in Bengalen noch eine Anzahl von Indigosorten, welche von den Eingeborenen erzeugt werden und keine eigentlichen (mit Stampiglien erzeugten) Marken tragen, sondern von denselben durch Einkratzen verschiedener Figuren mit Hilfe der Nägel gezeichnet werden. Doch findet man mitunter auch unter diesen Bauernindigo's welche, die mit Marken versehen sind, die aber dann in betrügerischer Weise bessern Sorten entnommen worden sind.

Man unterscheidet in Indien drei große Indigoprovinzen u. z. Niederbengalen, Béhar und Bénarés. Von diesen sind die ersten zwei die wichtigsten; die Indigo's von Bénarés sind schon von minderer Qualität; noch niedriger stehen die in den westlich an Bénarés grenzenden Provinzen erzeugten Doab oder Oude-Indigo's.

Im Folgenden geben wir ein Verzeichnis der Marken sämmtlicher in den Handel vorkommenden Bengalindigosorten, mit Ausnahme jener, die eben keine Marken haben.

---

[1]) Die Handbücher der chemischen Technologie kennen deren nur 40—44!

In Niederbengalen.

Marke des Besitzers	Namen des Ortes, an welchem sich die betreffende Factorei befindet	
Sultangunge	Sultangunge	District Baugulpore
M T	Burraree	
G & C	Colgong	
G & C	Kunjunpore	
CJR & C	Lutteepore	
H L	Gogah u. Paterghatta	
S A C P	Putterghat	
RHNS	Sunbursah u. etc.	
WD	Singhessur u. etc.	
GHG	Sugrampore	
RC	Toolseah	
KM	Kunchuntolla	District Burdwan
JSE & AW	Bancoora	
JC.	Elambazar	
DE JWD	Coxially	
WW	Nauthpore u. etc.	District Mymensingh
D(B)	Dovracole	District Jessore
J & C.	Hazrapore	
CM & C	Joradah	
O & E	Muddenderry	
EGD	Nohata u. Chowlia	
JRS	Meergunge	
BD & C	Ramnaghur	
RSM	Salgamuddea	
TK CD & C	Sericole	
HS & C	Sindooree	
HS & C	Goldar	
HS & C	Bizoolee	
TB & C	Babocally	

Marke des Besitzers	Namen des Ortes, an welchem sich die betreffende Factorei befindet	
RRPC	Seejdah	District Kishnagur
HAP	Jenarpore	District Kishnagur
HS & C	Katlee	District Kishnagur
HS & C	Katchekatta	District Kishnagur
H & C	Locknathpore	District Kishnagur
H & C	Nichindipore	District Kishnagur
H & C	Beerpore	District Kishnagur
B MNB & c	Dolemala	District Kishnagur
D' PCM	Kissenpore	District Kishnagur
K & B	Yuggernathpore	District Kishnagur
Y FH	Khalbolea	District Kishnagur
KB N	Naudghat	District Kishnagur
RDC	Doudpore	District Kishnagur
JAS	Moisgunge	District Kishnagur
EED	Bagadanga	District Kishnagur
JKF	Kaleeghattah	District Kishnagur
C	Cossipore	District Kishnagur
S J & RW	Shikarpore	District Kishnagur
B J & RW	Boromasea	District Moorshedabad
C J & RW	Cantracoba	District Moorshedabad
F J & RW	Furredpore	District Moorshedabad
R J & RW	Rajahpore	District Rajeshye
B_2 J & RW	Bahardurpore	District Midnapore
◇B J & RW	Bogree	District Moorshedabad
◇S J & RW	Sildah	District Moorshedabad
JM J & RW	Jungle Mahal	District Moorshedabad

Marke des Besitzers	Namen des Ortes, an welchem s betreffende Factorei befind	
J J & RW	Jamboonee	Dis Moc da
N J & RW	Naigon	
K J & RW	Kamalpore	
HM	Bogwanpore	
Maseyk BH	Accrigunge	
WGR	Ramnaghur	
HM	Furtipore	
J CBM	Cuddumsour	
HM	Aurungabad	
DB	Patkabarree	
P A & JL	Rampora	
RSR	Taranuggur	
T RSR	Moishetolla	
M DT	Syllidah	Dis Pu
S WCW	Manjeeparah	
MP T & M	Muttrapore	Dis Ma
GM & C	Goahmaltee	
WRJ	Battaneah	Dis Pur
HBB	Bissenpore	
WJB	Bowgong	
EB	Matthore	
Æ (A & EF)	Forbesabad	
F Delawrie	Delawrie	
EM GH	Gondwarrah	
WB	Hurrypore	
H TWB	Inampore	
RCW	Jugernathpore	

Marke des Besitzers	Namen des Ortes, an welchem sich die betreffende Factorei befindet	
RSP	Kajah, Sursee etc.	District Purneah
HRR	Munihari	
K		
MS	Kolassee	
R de C	Lolpore	
L		
D	Durrarah	
RB	Maharajgunge	
FC	Mohinderpore	
M		
M		
SS	Munshye	
SS	Sahara	
M		
MS	Mynanuggur	
B & M	Symrie	
S		
HC	Peergunge	

In Béhar.

MM & C.	Bogwanpore	District Tirhoot
J Cox & Co.	Munjoul	
H & C	Begooserai	
I & LL	Anarh	
JMcK & C	Belsund	
JMcK & C	Rajkund	
GICo.	Singhia	
UNB	Battowlea	
B		
UNB	Rewarree	
R		
UNB	Inaitnuggur	
E		
IMO	Begumserai	
MWC	Burgong	
JC	Bungaon	
GWP	Beerpore	
F & K	Kootahie	

Marke des Besitzers	Namen des Ortes, an welchem sich die betreffende Factorei befindet	
DB J	Bhicampore	District Tirhoot
MS & C	Japaha	
HC C	Chupraon	
AJ D	Dooriah	
AJ & AJ K T	Kurnoul	
CMcK & ES	Doolhye	
CMcK & ES	Surryah	
HEA	Jaintpore	
H & SR	Jatepore	
M & S D	Dowlutpore	
DHS	Dulsingserai	
C & B B	Doudpore	
McG	Doomrah, Rajahputti	
P & O	Hattowrie	
EP B	Bagowrie	
DD & M HO	Hattie Oostie	
H & S	Jeetwarpore	
S & C	Hursingpore	
TEW	Tewarrah	
RW	Joynuggur	
RO	Khan Mirzapore	
GA	Kumtoul	
LB	Mohwal	
Nowadah	Nowadah	
Bukrowly	Bukrowly	
JMB N	Nurrarh	
JMB D	Dhurumpore	
WS & WS O (M)	Ottur u. Mahometpore	

Marke des Besitzers	Namen des Ortes, an welchem sich die betreffende Factorei befindet	
WS (H)	Husna	District Tirhoot
Gale P	Pundoul	
Gale A	„	
Gale B	„	
Gale K	„	
Gale N	„	
Gale R	„	
Gale W	„	
Gale M	„	
Gale L	„	
RW	Popree	
FC P	Purreree	
P T (in a box)	Paharpore	
SA	Poikrara	
PF M	Peruckpore	
S CMcK	Shapore	
K CMcK	Kurhurree	
T AC	Tattareah	
B CMcK	Buckree	
BWL	Chitwarrah	
IF S	Shapore Oondie	
JM & C	Syedpore Roonie	
GF & C	Sewdaspore	

Marke des Besitzers	Namen des Ortes, an welchem sich die betreffende Factorei befindet		
DB C	Contai		District Tirhoot
DB CR	Ragai		District Tirhoot
DB M	Moteepore		District Tirhoot
M & H T	Turcoleah	Division Turcoleah	District Tirhoot
M & H H	Burhurrwah	Division Turcoleah	District Tirhoot
M & H G	Ghyree	Division Turcoleah	District Tirhoot
M & H M	Muckwah	Division Turcoleah	District Tirhoot
M & H SS	Sackovah	Division Turcoleah	District Tirhoot
M & H II	Ialaha	Division Turcoleah	District Tirhoot
M & H B	Barrah	Division Barrah	District Tirhoot
M & H I	Juggolea	Division Barrah	District Tirhoot
M & H S	Seerah		District Tirhoot
M & H P	Perrawah		District Tirhoot
M & H PP	Puttahye		District Tirhoot
M & H PK	Puddumkaur		District Tirhoot
M & H SM	Moorpah		District Tirhoot
M & H TL	Telharrah		District Tirhoot
HPN	Hossainpore		District Tirhoot
RNK	Abrahampore		District Tirhoot
JF & G	Lolserai		District Tirhoot
McD & F	Lahorea		District Tirhoot
BSS	Pipree Singhea		District Tirhoot
Moran M	Moteehary		District Tirhoot
Moran S	Soogong		District Tirhoot

Marke des Besitzers	Namen des Ortes, an welchem sich die betreffende Factorei befindet	
Moran	Belwah	District Tirhoot
B Moran	Purnahea	District Tirhoot
P Moran	Meerpore	District Tirhoot
M (im Rhombus) TMG	Moorlah	District Tirhoot
TG & S	Pursah	District Tirhoot
TS & Co	Raugepore	District Tirhoot
GNW	Dinamutt	District Tirhoot
GNW	Peeprah	District Tirhoot
GNW	Jaggeerah	District Tirhoot
GNW	Deccaha	District Tirhoot
A & JT	Amoah	District Tirhoot
EGW	Bansghat	District Chuprah
KR	Arrwah	District Chuprah
GPNS.	Ballah	District Chuprah
GPNS.	Suffiabad	District Chuprah
RLU	Rampore u. Lowah	District Chuprah
SC	Nawadah	District Chuprah
MHK	Busdeelah	District Chuprah
B & U	Bunwar	District Chuprah
JFC	Burowlee	District Chuprah
JFC	Ramcollah	District Chuprah
JFC	Mahowra	District Chuprah
KMcL & JC	Burhogah	District Chuprah
MMA	Husrajpore	District Chuprah
MF	Ghaigat	District Chuprah
UDNS	Ghopalpore	District Chuprah
Hurryhurpore	Hurryhurpore	District Chuprah
Munrowlee	Munrowlee	District Chuprah
KMcL	Jogahpore	District Chuprah
KMcL	Kahala	District Chuprah
KMcL	Chowkey	District Chuprah
Koorietollah	Koorietollah	District Chuprah
CLS	Mahomedpore	District Chuprah

Marke des Besitzers	Namen des Ortes, an welchem sich die betreffende Factorei befindet	
EM	Oormah	District Chuprah
KMcL	Purtaubpore	District Chuprah
KMcL	Bunkut	District Chuprah
KMcL	Ruttosea	District Chuprah
KMcL	Jugdeespore	District Chuprah
KMcL	Chuckiah	District Chuprah
MBL	Caringa, Pygumbertpore etc.	District Chuprah
HRW	Sreerampore	District Chuprah
HR	Seerypore	District Chuprah
S HR	Umikapore	District Chuprah
U BMP	Ghurka	District Chuprah
SUA & SIH	Suttowah	District Chuprah
DM	Urna Hajeepore	District Chuprah
SJH	Hukkurn	District Chuprah
Shiunuggur	Shiunuggur	District Chuprah
GWE	Nugwah	District Chuprah
FGN	Bhamoo	District Chuprah
JS & C	Seetulpore	District Chuprah
KMcL & CMcK	Suddowah	District Chuprah
Gurwah	Sohograh	District Chuprah
SM (SMH)	Hurpore	District Chuprah
MWH	Bhagoo	District Chuprah
T MEH	Thircalpore	District Chuprah
Z	Zemanpore	District Chuprah
Gour	Gour	District Chuprah
LC & C	Mohurrumpore	District Chuprah
GWLL	Rajahputtee	District Chuprah
AC, T	Tatareah	District Cumparum
M & H	Barrah	District Cumparum
T & G	Lallseriah	District Cumparum
F & F (McDT)	Lahoreah	District Cumparum
Moran	Moteeharry	District Cumparum
TMG	Moorlah	District Cumparum
TG & S	Pursah	District Cumparum

Marke des Besitzers	Namen des Ortes, an welchem sich die betreffende Factorei befindet	
TS & Co	Raugepore	District Cumparum
GNW	Peeprah	
SHC	Raj Burwah	
DHS	Mulleiah	
CFC	Beiriah	
W & R, A	Hurdiah	
HT	Sikta	

In Bénarés.

ES & C	Bubnowlee	District Gorruckpore
WC	Bustee	
JHB	Lehra	
JC N	Netaur	
M & B	Behwar	
TF & C	Guhmer	District Shahabad
T & M	Jugdispore	
T & M J	Jittowrah	
	Twininggunge	
T T	Tillaree	
CF & C	Shapore	
MF & Co	Chynepore	
MF & Co	Mussaye	
MF & Co	Bhojepore	
RS (Solano)	Bulleah	
AM B	Busdewah	
JT	Dhearie	
BL M	Maharajgunge	District Azimghur
MBH	„	
SPKP	Hadjepore, Patroun etc.	
R & Co K	Kookuepore	

Marke des Besitzers	Namen des Ortes, an welchem sich die betreffende Factorei befindet	
BVRL K	Maharajgunge	District Azimghur
TJ	Kaimvar	
WH A	Ahmedpore	District Juanpore
S & F	Bisharutpore	
GM	Buttowrah	
GO	Colinjerah	
AM D	Deochundpore	
AM R	Rampore	
TN P	Pussewah	
JHH N	Noorpore	
K B	Bhowalpore	
AFG	Beoree	District Ghazeepore
ASM	Bujiedand	
SNS	Kuthout	
WS	Ferozepore	
ICN & Co	Mahawa	
SWN	Tarrie	
Bubcha	Bubcha	District Bénarés
B	Beylah	
HM	Camareah	District Mirzapore
MD	Koorsund	District Allahabad
MD	Allumehund	
MD	Selimserai	
FCC	Bhar	
G	Godespore	
MD B	Bilsee	District Delhi
JS	Belaspore	

Doab- oder Oude-Indigo's.

Marke des Besitzers	Namen des Ortes, an welchem sich die betreffende Factorei befindet	
B ET	Bellah	
MIB	Hattrass	
GS K	Kuttackpore	
WM M	Mewnah	
WM F	Futteghur	
MM FyFy	Mussooree	
MK	Bolundschur	District Allyghur
WM	Cosma	
CDM, MG	Dodeepore, Mypalpore	
HDF	Jittowlee	
Banarus	Banarus	
BLM	Beharee, Loll, Misser	
MCT	Rahr, Tanna	
RPS	Rajah, Prithee, Singh	
CM F	D. C. Gilmore	
C W K	Bholee	

Außer diesen gibt es noch manche Sorten, z. B. von Madras und Curpah, die nicht nach Marken gehandelt werden.

Java-Indigo.

Ist der allerfeinste Indigo. Er zeichnet sich durch die große Reinheit seines Farbstoffes aus, da er nur sehr wenig von organischen Extractivstoffen enthält. Sein Gehalt an Farbstoff ist trotzdem nicht immer sehr bedeutend, was davon herrührt, dass man dem Teige thonige mineralische Substanzen zusetzt.

Von den andern Indigo's ist er ohne Schwierigkeit durch seine Leichtigkeit, Dichte und dem ihm eigentümlichen Goldschimmer zu unterscheiden. Von den Bengalindigo's kann er auf den ersten Blick unterschieden werden, weil er eine glatte Oberfläche hat, während die Bengalindigo's einen netzartigen Abdruck der Leinwand zeigen, auf welcher sie beim Trocknen lagen.

Bei den weniger reichen Sorten ist die Farbe gewöhnlich zart, rein blau und schwarzblau, bei den besseren Qualitäten prachtvoll blauviolett.

Wegen der Feinheit und Schönheit der Farbe, der vollständigen Abwesenheit von kohlensaurem Calcium und der geringen Menge der darin enthaltenen fremden organischen Substanzen ist er zur Darstellung von Indigocarmin in hohem Grade geeignet und nimmt auch unter allen Indigosorten den ersten Rang ein.

Er bildet gewöhnlich kubische Stücke oder abgeplattete vierseitige Tafeln und kommt in Ballen, welche die Holländer, auf deren Besitzungen er erzeugt wird, Fradeln oder Katten nennen, in den Handel.

Seine europäischen Verkaufsmärkte sind Amsterdam und Rotterdam.

Auf jeder Sorte wird „Java" aufgedruckt und besitzen manche außerdem noch Marken, doch ist diese Eintheilung weitaus nicht so geordnet, wie bei den Bengalindigosorten.

Die gangbarsten Marken des Java-Indigo sind folgende:

P	GLW D	Pengasih
MD	GLW	MTF
MD M	GantiWarno	DD
REK	Demangon	Mangjong
S	IGW	KR
Wioro	HS & C	PG

Guatemala-Indigo (amerikanischer Indigo) bildet unregelmäßige Stücke von verschiedener Gestalt und Größe und kommt in Suronen (das sind eiförmige Säcke aus Büffelhäuten) von 60—70 *kg* Inhalt in den Handel.

Im allgemeinen sind diese Indigo's die niedersten und sind den ordinärsten Bengalindigosorten äquivalent. Doch gibt es unter ihnen auch solche, die so schön wie die besten Bengal's sind; leider werden diese dann mit schlechteren Sorten vermischt. Charakteristisch für sie ist, dass sie, besonders kleinere Stücke, abgerundete Flächen, welche wie gedrechselt aussehen, haben. Ferner

der sogenannte „grüne Rock“, das ist ein feines Häutchen von grüner Farbe, das man an einzelnen Stellen (jedoch nicht an den Bruchflächen) sieht. Sie sind sehr oft vermischt, doch findet man mitunter sehr schöne blauviolette Indigo's darunter, die den besten Bengal's kaum nachstehen. Die hellblaue Farbe ist selten und kommt nur bei farbstoffarmen Sorten vor. Die rothen Sorten enthalten eine ziemliche Menge braunen Extractivstoff.

Man unterscheidet die lebhaft blauen, zarten und gleichmäßigen Guatemala-Indigo's — Velores[1]) genannt, und die weniger schönen Sobre saliente.

Die Guatemala-Indigo's werden nicht nach Marken gehandelt.

Der Vollständigkeit halber seien im Folgenden noch einige andere Indigo's kurz beschrieben, die jedoch, wie schon im Anfange dieses Capitels gesagt wurde, eine weit geringere Bedeutung haben.

Ägyptischer Indigo ist entweder rein blau oder mit einem Stich ins Violette; er ist ziemlich leicht und fein und wird erst seit etwa 45 Jahren erzeugt.

Indigo aus Isle de France und vom Senegal ist gut, kommt aber fast nie in Handel.

Brasilianischer Indigo; außen grünlichgrau, innen kupferroth; hat ein festes Gefüge und ist sehr geringwertig.

Karolina-Indigo besteht aus kleinen, harten, graublauen Stücken und gehört zu den schlechtesten Indigo's.

Manilla-Indigo stammt von den Phillipinischen Inseln, ist leicht, von reiner hellblauer Farbe, enthält jedoch so viel kohlensauren Kalk, dass er, mit Säuren übergossen aufbraust. Er kommt als ganz geringwertig in den Handel und wird zum Bläuen verwendet.

Madras-Indigo. Kommt in kubischen Stücken, die so wie die Bengal Indigo's den Eindruck des Zeuges zeigen, auf welchem er zum Trocknen gelegen hat. Er ist leicht wie ein guter Indigo, haftet jedoch wenig an der Zunge und ist minderwertig.

---

[1]) Diese waren zu Bancroft's Zeiten die geschätztesten aller Indigosorten.

Das Färben mit Indigo.[1])

Da der Indigo ein in Wasser unlöslicher Körper ist, der auch infolge seines ziemlich indifferenten chemischen Charakters keine Verwandtschaft zu jenen Substanzen hat, die man Beizen nennt, so musste man, um ihn als Farbstoff nutzbar zu machen, erst eine Methode suchen, nach welcher man ihn auf den Gespinnstfasern fixieren konnte. Eine solche fand man in seiner Eigenschaft, durch Reductionsmittel in eine lösliche Verbindung überführt zu werden, die sich mit der größten Leichtigkeit durch Oxydation in das unlösliche Indigblau zurückverwandeln lässt.

Um mit Indigo zu färben, braucht man ihn daher bloß zu löslichem Indigweiß zu reducieren, den zu färbenden Stoff mit dieser Lösung zu imprägnieren und nachdem dies geschehen, denselben der Luft auszusetzen.

Der Stoff nimmt Indigoweiß auf, welches dann in Berührung mit dem Sauerstoff der Luft in unlösliches Indigblau überführt wird, welches sich auf der Faser so festhaftend niederschlägt, dass der Stoff als echt gefärbt erscheint.

Von dem Worte „Kufe“, mit welchem man das Gefäß bezeichnete, in dem dieser Färbeprocess ausgeführt wurde, leitet sich der heute gebräuchliche Ausdruck „Küpe“ ab, unter welchem man nicht bloß das Gefäß, in welchem die Reduction des Indigo vorgenommen wird, sondern auch die Lösung des Indigos selbst versteht. Das Färben in dieser Lösung nannte man dementsprechend das „Küpenfärben.“ Der Begriff der Worte Küpe und Küpenfärben ist jedoch später insoferne erweitert worden, als man gegenwärtig darunter nicht bloß das Färben mit Indigo versteht. In übertragener Bedeutung versteht man heute ganz allgemein unter Küpenfärben, das Färben durch Imprägnieren eines Stoffes mit einem zu einer löslichen Verbindung reducierten Farbstoffe und Niederschlagung desselben durch die oxydierende Wirkung des Sauerstoff's der Luft. Man kann also nicht

---

[1]) Da der Indigo für unschädlich gehalten wird, so verwendet man ihn auch zum Färben von Esswaaren. Nach Anderen aber soll er adstringierend wirken; er war auch thatsächlich bis in die Mitte des vorigen Jahrhunderts in den Pharmacopöen als Arzneimittel enthalten; der Pariser Codex medicamentarius vom Jahre 1818 führt ihn ebenfalls auf.

allein mit Indigo, sondern mit jedem Farbstoffe, der diese Eigenschaft der leichten Reducierbarkeit und eben so leichten Oxydierbarkeit der entstandenen löslichen Verbindung besitzt, Küpenfärben, wie dies thatsächlich mit dem Indophenolblau geschieht.

Während die Methode des Küpenfärbens seit undenklichen Zeiten bekannt ist, wurde erst im Jahre 1740 die Löslichkeit des Indigo in Schwefelsäure von Barth gefunden, auf welcher Eigenschaft desselben die Sächsischblau- und Sächsischgrün-Färberei der Wolle und Seide beruht.

Im Vergleiche mit dem Umfange der Küpenfärberei ist jedoch die letztgenannte Methode der Indigofärberei von verschwindender Bedeutung.

Die Anfänge der Indigoküpenfärberei haben wir in Indien zu suchen, woselbst der Indigo mit Hilfe einer alkalischen Lösung von Schwefelarsen (Auripigment, Opperment) zu löslichem Indigweiß reduciert wurde.

Diese als „Oppermentküpe" bekannte Methode ist mit dem Indigo nach Europa gebracht worden und scheint auch anfangs ausschließlich zum Färben mit Indigo benutzt worden zu sein. Die Giftigkeit des Schwefelarsens war jedoch gewiss die Ursache, dass man bald nach einem andern Mittel suchte, um den Indigo in Lösung zu bringen.

Da es nun die Waidfärber waren, welchen naturgemäß diese Aufgabe zufiel, so war es sehr natürlich, dass man angesichts der großen Ähnlichkeit, die der Indigo als Farbe und in der Art des Färbens mit Waid zeigte, auch die Methode des Färbens mit dem Letzteren, die Waidküpe, auf den Indigo übertrug. Bei dieser wird der Indigo durch eine künstlich hervorgerufene Gährung bei Gegenwart eines Alkalis in Form einer farblosen Verbindung in Lösung gebracht.

In der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts wurde die auf demselben Principe beruhende „Potascheküpe" und später die „Sodaküpe" gefunden, die sich, wie schon ihre Namen andeuten, durch die Form, in welcher man das Alkali anwandte, von einander unterscheiden, welches bei der Einen Potasche, bei der Andern Soda ist, während die Waidküpe mit Kalk angesetzt wird.

Diese drei Küpen, welchen sich noch die minder wichtige „Urinküpe" anschließt, werden „warme" oder „Gährungs-

küpen“ genannt, da bei allen die Löslichmachung des Indigo durch Gährung bewerkstelligt wird.

Der Mechanismus derselben ist trotz dem Alter dieser Küpen noch immer in tiefes Dunkel gehüllt.

Nur vermuthungsweise meint Fitz,[1]) dass der Bacillus subtilis die Gährung bewirke, während nach Benoist[2]) diese Rolle den Desmobacterien zukömmt.

Noch vor der Entdeckung der Potascheküpe wurde — etwa in der Mitte des 18. Jahrhunderts — die „Vitriolküpe“ entdeckt, bei welcher die Reduction des Indigo durch Eisenvitriol und Kalk, ohne Anwendung von Wärme bewirkt wird. Gleich nach ihrer Entdeckung bemächtigten sich derselben die Baumwollfärber, während die Waidküpe mit ihren Krankheiten den Wollfärbern überlassen wurde.

Im Jahre 1845 wurde von Leuchs empfohlen, die Reduction des Indigo mit Zinkstaub und Kalk vorzunehmen,[3]) eine Methode, die sich gegenwärtig als „Zinkküpe“ einer allgemeinen Anwendung zum Färben der vegetabilischen Fasern erfreut.

In neuerer Zeit haben Schützenberger und Lalande[4]) das Natriumhyposulfit als Reductionsmittel für Indigo vorgeschlagen, das aber, trotz der großen Leichtigkeit, mit welcher diese Substanz den Indigo in Lösung bringt, nur in beschränktem Maaße als „Hydrosulfitküpe“ Verwendung findet.

Auch die Elektrolyse ist zur Herstellung einer Indigoküpe verwendet worden; doch ist dieses Verfahren nicht über das Versuchsstadium hinausgekommen.[5])

Während die Vitriol- und Zinkküpe als „kalte“ Küpen nur für vegetabilische Fasern Verwendung finden können, kann man auf der warmen Hydrosulfitküpe sowohl vegetabilische, als auch animalische Fasern färben.

---

[1]) Berl. Ber. 1878, pag. 1890.

[2]) Étude sur la fermentation dans les cuves d'indigo, Paris 1885.

[3]) Dingler, Polyt. Journ. 1866, 182, 29; 1867, 183, 333; 1874, 211, 402 etc.

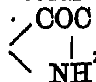
[4]) Dingler, Polyt. Journ. 1873, 209, 446. — 1877, 225, 382.

[5]) Friedr. Goppelsroeder, Dingler Polyt. Journ. 1884, 251, 465; 1884, 253, 245, 381.

Die allgemein übliche Eintheilung der Indigoküpen ist die in warme und kalte Küpen. Zu den warmen gehören: Die Waidküpe, die Potascheküpe, die Sodaküpe, die Urinküpe und die Hydrosulfitküpe: zu den kalten: die Vitriol- und die Zinkküpe. Die warmen Küpen werden für animalische, die kalten für vegetabilische Fasern angewendet.

Sehr glücklich ist diese Eintheilung nicht getroffen, da ja die sogenannte Hydrosulfitküpe, bei welcher doch von Gährung keine Rede ist, in eine Kategorie mit den Gährungsküpen gebracht wird.

Was nun die Theorie des Vorganges beim Färben mit Indigo anbelangt, so lässt sich darüber Folgendes sagen: Das Indigblau verdankt seine Farbeigenschaften jedenfalls dem Chromophor



COC | NH, welches mit dem Benzolrest einen geschlossenen Ring bildet. Da es jedoch keine salzbildenden Gruppen enthält, so ist es kein eigentlicher Farbstoff und besitzt schon wegen seiner Unlöslichkeit keine Affinität zur Faser.

Das Indigweiß hingegen enthält solche Gruppen (OH), welche ein Chromogen in einen Farbstoff verwandeln und ist auch durch vielfache Beobachtungen festgestellt worden, dass es zu manchen Gespinnstfasern, insbesondere zur Schafwolle, eine ziemlich große Affinität besitzt und dass beim Färben eine weit größere Quantität desselben von der Faser aufgenommen wird, als bei einer bloß mechanischen Imprägnation der Fall sein könnte.

Das Färben mit Indigo ist daher in seiner ersten Phase als ein chemischer Vorgang aufzufassen, indem wir nach dem Oben Gesagten genöthigt sind, eine chemische Vereinigung des Indigweiß mit der Faser anzunehmen.

Beim zweiten Theil des Färbens wird nun diese Verbindung durch den Sauerstoff der Luft zerlegt und das Indigweiß zu Indigblau oxydiert, mit welch Letzterem dann die Faser, infolge der früheren innigen Verbindung mit dem Indigweiß, vollständig (mechanisch) imprägniert ist.

Nur durch eine, auf diese Weise herbeigeführte vollkommene Durchdringung der Fasersubstanz durch den Farbstoff kann die bekannte Echtheit des Küpenblau erklärt werden; während andererseits die Eigenschaft Küpenblau gefärbter Stoffe, beim Reiben ab-

zurußen den Beweis liefert, dass die Verbindung des Indigblau selbst mit der Faser keine chemische sein kann.[1])

Die Färbungen mit Indigo — Küpenblau genannt — zeichnen sich durch hervorragende Lichtechtheit aus, während sie gegen mechanische Einflüsse, wie die Reibung, wenig widerstandsfähig sind. Diese für das Küpenblau charakteristische Eigenschaft, welche man das Abrußen nennt, bedingt es auch, dass Küpenblau gefärbte Stoffe mit der Zeit an einzelnen Stellen weißgetragen werden.

Hervorgehoben verdient zu werden, dass Indigofärbungen auf Wolle viel echter als auf Baumwolle und Leinen sind.

Die erste Bedingung, die beim Färben mit Indigo erfüllt werden muss, ist die, denselben vorher in einen möglichst fein vertheilten Zustand zu bringen; dies geschieht nun auf den sogenannten

Indigomühlen.

Früher geschah das Reiben des Indigo's auf Stampfmühlen, die eine Vorrichtung besaßen, den pulverisierten Indigo durch feine Siebe abzusondern. Gegenwärtig werden Kugelreibmaschinen, Cylinder- und Kegelreibmaschinen verwendet, in welchen der Indigo durch rollende schwere Eisenkugeln, Cylinder oder Kegel gemahlen wird. Die Kugelmaschinen liefern das feinste Pulver, während man mittelst der Cylindermaschinen in gegebener Zeit das größte Quantum erhält.

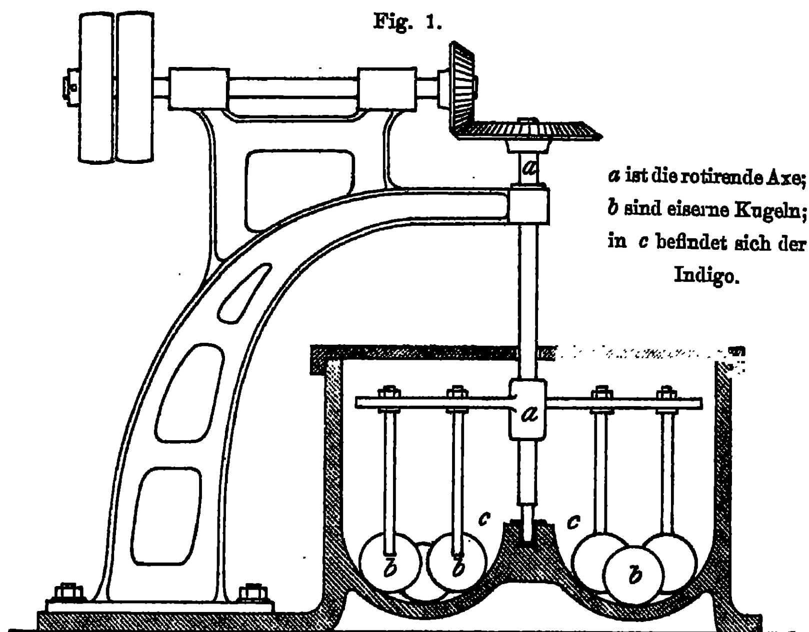
Soll der Indigo zur Darstellung von Indigcarmin verwendet werden, so muss man ihn im trockenen Zustand reiben, während er für die Küpen mit Wasser angeteigt werden kann, was das Reiben bedeutend erleichtert. Meist gibt man auch einen geringen Zusatz von Ätznatron oder Soda.

In Figur 1 und Figur 2 sind zwei Kugelmühlen, in Figur 3 eine Kegel- und in Figur 4 eine Cylindermaschine schematisch dargestellt, deren Wirkungsweise ohne weiteres aus der Zeichnung ersichtlich ist.

---

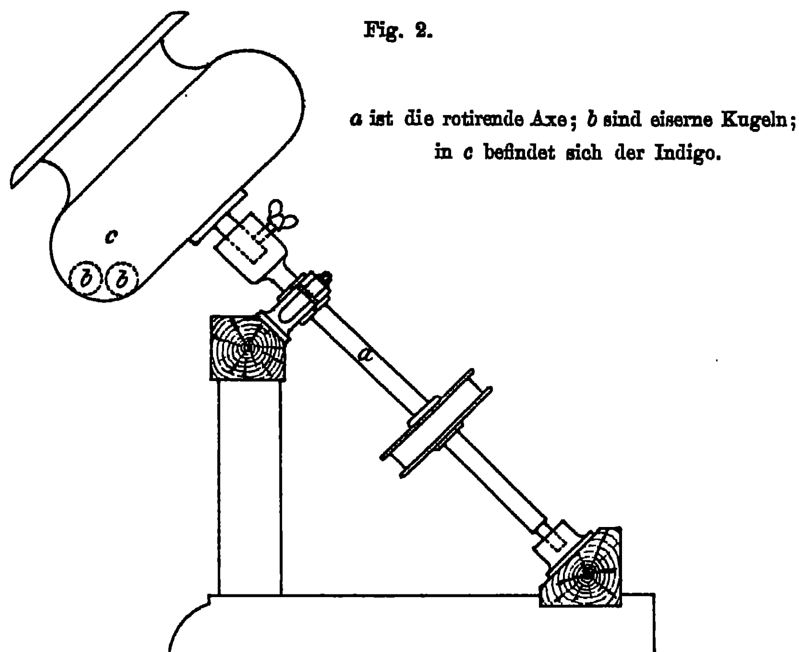
[1]) Dadurch, dass der Sauerstoff der Luft die Verbindung des Indigoweiß mit der Faser zerlegt und somit die Grundsubstanz der letzteren in Freiheit setzt, kann sich diese mit einer neuen Quantität von Indigweiß verbinden, welche durch neuerliche Einwirkung des Sauerstoffes abgespalten wird, wobei wieder die Fasersubstanz die Fähigkeit Indigweiß chemisch aufzunehmen erlangt. Denkt man sich dieses Spiel oftmals wiederholt, so gewinnt man zum mindesten eine Vorstellung von dem Mechanismus des, so oft als u n e r k l ä r l i c h bezeichneten Vorganges beim Färben mit Indigo.

Fig. 1.



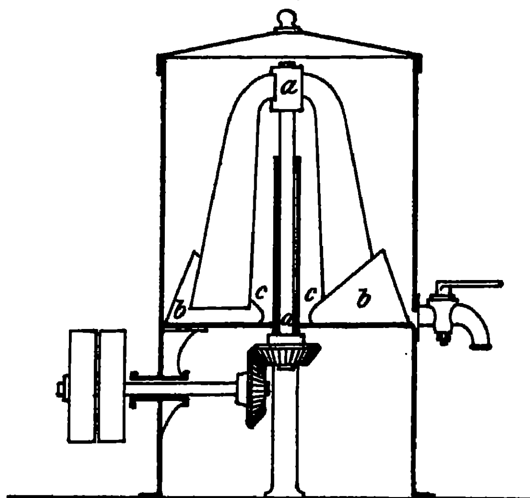
a ist die rotirende Axe; *b* sind eiserne Kugeln; in *c* befindet sich der Indigo.

Fig. 2.



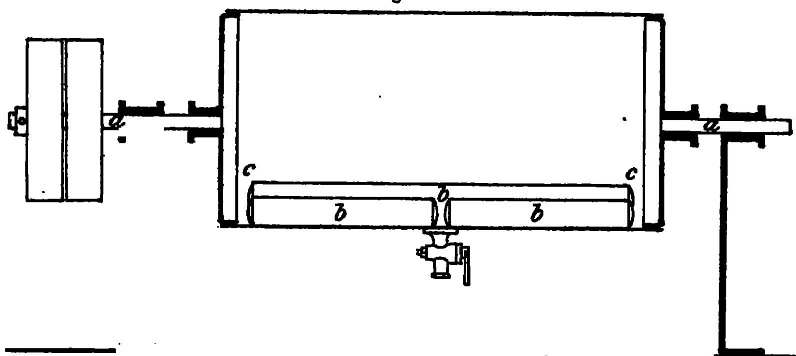
a ist die rotirende Axe; *b* sind eiserne Kugeln; in *c* befindet sich der Indigo.

Fig. 3.



a ist die rotirende Axe; *b* sind Kegel; in *c* befindet sich der Indigo.

Fig. 4.



a ist die rotirende Axe; *b* sind eiserne Cylinder; in *c* befindet sich der Indigo.

Die Gährungsküpen.

Zur Herstellung einer Gährungsküpe sind dreierlei Substanzen unumgänglich nothwendig: 1. Der Farbstoff, 2. ein Gährungsmittel und 3. ein Alkali.

Als Farbstoff wird Indigo, als Gährungsmittel Waid, Krapp, Kleie, Syrup und als Alkali Kalk, Soda, Potasche und Ätznatron verwendet.

Die Gährungsküpe in ihrer einfachsten Form ist die von Scherff [1]) zum Färben in kleinem Maaßstabe empföhlene, welche außer Indigo, Syrup als Gährungsmittel und Natronlauge als Alkali enthält. [2])

Die im praktischen Gebrauche stehenden Gährungsküpen sind jedoch nicht so einfach und enthalten meist mehrere Gährungsmittel.

Was zunächst den Waid anbelangt, so erfreut sich derselbe unter allen Gährungsmitteln der größten Anwendung und wird auch die nach ihm benannte Küpe am meisten zum Blaufärben der Wolle benutzt. Die mit Waid als Gährungsmittel angesetzten Küpen sind viel „kräftiger“ als die Anderen, d. h. man kann auf denselben stärker und öfter hintereinander anblauen.

Der Krapp wird nie allein als Gährungsmittel verwendet, aber man erachtet ihn als Zusatz insoferne für günstig, als er neben seiner gährungbefördernden Wirkung auch noch infolge seines Farbstoffgehaltes (Alizarin etc.) beim Färbeprocess mitspielt, [3]) was beim Färben von dunklen Tönen von Vortheil ist.

Daraus erklärt sich die Erscheinung, dass wenn man eine Reihe wollener oder seidener Strähne in Abstufungen färbt, die lichtesten ein grünliches Blau, die dunkelsten hingegen ein Blau mit einem mehr oder weniger starken Stich ins Violette zeigen.

Aus diesem Grunde muss nach dem Färben eines lichten Blaus, welches aus der Küpe infolge der Combination des Indigblaues mit dem Farbstoff des Krapps immer grünlich herauskommt, sehr

---

[1]) Deutsche Musterzeitung 1852, Nr. 4.

[2]) Auch Leuchs hat eine ähnliche Küpe vorgeschlagen. Er stellt dieselbe mit Hilfe eines Extracts von Rüben, Kürbissen oder Melonen dar. Die Rüben werden mit Wasser unter Druck extrahiert und soll 1 *kg* dieses Extractes bei Gegenwart eines Alkalis genügend sein, um 4 *kg* Indigo zu reducieren.

[3]) Chevreuil beobachtete, dass wenn man eine gewisse Quantität Flüssigkeit aus einer warmen Küpe erkalten lässt und sie lange in Berührung mit der Luft schüttelt, bis sich das ganze darin enthaltene Indigweiß zu Indigblau oxydiert hat, die Flüssigkeit filtriert und nun verschiedene Zeuge darin durch mehrere Stunden belässt, dass dann die Baumwolle eine schwachröthliche Farbe, die Wolle eine dunklere rothfahle und die Seide endlich eine gelbliche Färbung annimmt.

Auch reines Alizarin mit Natriumhyposulfit reduciert, färbt ohne Beizen Wolle und Baumwolle, doch sind selbstverständlich diese Färbungen weder schön noch echt.

gut gewaschen werden, um das fahlfärbende Pigment des Letzteren wieder zu entfernen.

Beim Färben von sehr dunklen Tönen ist dies jedoch nicht nothwendig und bedingt dann der Krapp eine gewisse Ersparnis an Farbstoff.

Die Kleie wird zum Theil als wirkliches Gährungsmittel, zum Theil nur als Zusatz, dank ihrer Eigenschaft leicht in Gährung zu gerathen, verwendet, um diese Letztere hervorzurufen.

Außerdem ertheilt sie auch der Küpenflüssigkeit eine gewisse Klebrigkeit, welche der Suspension des Indigos, der sich darin auflösen soll, günstig ist.

Da jedoch eine zu große Menge von Kleie die Küpe verschlammen würde, so pflegt man in der Praxis dieselbe zum Theil durch Syrup zu ersetzen.

Die Anwendung des Syrups wurde zuerst in den vierziger Jahren vom Schönfärber B. Neumann vorgeschlagen [1]) und sollte derselbe hauptsächlich als Ersatzmittel des Krapps dienen. Diese Neuerung wurde damals von den Blaufärbern als eine große Verbesserung mit Freuden begrüßt. Heute, wo infolge der allgemeinen Einführung des künstlichen Alizarins der Preis des Krapps sehr gesunken ist, wird, wie schon erwähnt, der Syrup [2]) mehr als Ersatz für die Kleie verwendet.

Die Alkalien endlich, als welche hauptsächlich Kalk, Soda und Potasche verwendet werden, dienen dazu, um die bei der Gährung entstehenden Säuren (Kohlensäure, Essigsäure, Buttersäure, Milchsäure etc.) zu neutralisieren und um das gebildete Indigweiß in Lösung zu bringen.

Sie wirken aber auch gährungshemmend ein und wird diese ihre Eigenschaft dazu benützt, um den Gang der Gährung zu regulieren.

Auch hier wird aus Utilitätsgründen meist nicht eines allein verwendet. So gibt man z. B. der Waidküpe häufig neben Kalk auch noch Soda zu — welche sich mit demselben jedenfalls in Ätznatron und kohlensauren Kalk umsetzt — weil durch diesen

---

[1]) Dingler, Polyt. Journ. 94, pag 159.

[2]) Nach Persoz ist Rohrzuckersyrup speciell für die Waidküpe viel besser geeignet als der von Rübenzucker.

Zusatz die Küpe viel weniger der Gefahr des sogenannten „Durchgehens“ ausgesetzt ist, von dem noch später die Rede sein wird.

Die drei oben genannten alkalischen Substanzen sind in ihrem Verhalten gegen Indigo insoferne verschieden, als der Kalk im Überschuss angewandt, das Indigweiß in Form einer unlöslichen Verbindung niederschlägt, was bei Soda und Potasche nicht der Fall ist. Man hat also bei der Anwendung von Kalk einen Überschuss zu vermeiden, weil sonst ein Verlust an Farbstoff eintreten würde.

Andererseits wirkt der Kalk wieder günstiger, weil er gewisse Verunreinigungen, die der käufliche Indigo enthält (Indigbraun!) niederschlägt, was eine reinere Färbung zur Folge hat. Am günstigsten wirkt aber in dieser Beziehung das Gemisch von Kalk und Soda, weshalb man auch in der sogenannten Sodaküpe das reinste Blau erhält.

Die Frage, ob beim Färben das Indigweiß sein Alkali, an welchem es gebunden ist, verlässt, um sich mit der Faser zu verbinden, lässt sich nicht mit Bestimmtheit beantworten. Doch ist es sehr wahrscheinlich, dass dies stattfindet.

Die Waidküpe

Wie schon der Name dieser Küpe andeutet, stammt sie aus jener Zeit, wo noch der Waid zum Blaufärben benützt wurde und hat sich derselbe bis auf unsere Tage erhalten, obwohl schon seit Langem der Waid hiebei nur mehr die Rolle eines günstigen Gährungsmittels spielt.

Die Waidküpe wird ausschließlich zum Färben von Wolle in den verschiedenen Stadien ihrer Verarbeitung, im losen Zustand, als Garn und im Stück verwendet. Sie ist unter allen Indigoküpen die complicierteste und erfordert in ihrer Behandlung die größte Sorgfalt und Geschicklichkeit.

Die gebräuchlichsten Dimensionen derselben sind $2^1/_2$ *m* Tiefe, und $2^1/_2$ *m* Durchmesser und wird sie meistens aus Kupfer oder Cement hergestellt. Für das Färben im Stück werden mitunter Küpen von rechteckiger Form benützt. Die Heizung ist entweder direct, oder die Küpe ist in ihrem oberen Drittel von einem hohlen Raum umschlossen, durch welchen Dampf strömt. Manchmal geschieht das Anhitzen auch durch eine eingesetzte Dampfschlange.

Damit sie nach dem Anwärmen nicht zu rasch auskühlt, ist sie zu $^2/_3$ in den Boden eingemauert, so dass sie etwa nur 1 *m* hoch über denselben emporragt. [1])

Der Raum, wo die Küpen stehen, die sogenannte „Blauerei," ist stets von den andern Theilen der Färberei getrennt und müssen die Küpen um ein rasches Auskühlen zu vermeiden, vor Zugluft geschützt sein.

Der Küpenansatz einer Waidküpe besteht aus Indigo, Waid, Krapp, Kleie, Syrup, Kalk und Soda.

Der Waid und der Krapp sind jene Bestandtheile, durch deren Gährung die Reduction des Indigo bewirkt wird, während die Kleie und der Syrup die Gährung erzeugen sollen.

Der Kalk und die Soda dienen infolge ihrer Alkalität. Früher wurde der Kalk allein verwendet, während man erst nach dem Aufkommen der Potasche- und der Sodaküpe auf den Einfall kam, den Kalk zum Theil durch Potasche oder Soda zu ersetzen.

Diese Küpen werden daher auch „Bastardküpen" genannt.

Die Mengenverhältnisse, in welchen die genannten Substanzen zum Ansetzen einer Küpe genommen werden, schwanken innerhalb ziemlich weiter Grenzen.

Ein günstiger Ansatz ist folgender:

100–150 *kg*	Waid
5 *kg*	Indigo
15 *kg*	Krapp
15 *kg*	Kleie
3 *kg*	Kalk
10 *kg*	Soda

Diese Quantitäten beziehen sich auf eine Küpe von den oben angegebenen Dimensionen.

Was nun das Ansetzen selbst einer Waidküpe anbelangt, so wird dies folgendermaaßen vorgenommen:

Der gut zerkleinerte Waid wird vor dem eigentlichen Ansetzen der Küpe entweder in dieser selbst, oder in einem andern wie immer gearteten Gefäß mit heißem Wasser angerührt und etwa einen Tag lang so stehen gelassen. Dann bringt man ihn in die Küpe (falls er nicht in dieser selbst eingeweicht wurde) und gibt dazu den Krapp, die Kleie, den Kalk und den Indigo. Mitunter wird auch dieser Letztere der Küpe erst dann zugesetzt, wenn die übrigen, den Küpeninhalt bildenden Bestandtheile, bereits jenen

---

[1]) Es geschieht dies natürlich auch im Interesse des bequemeren Färbens in derselben.

Zustand der Gährung erreicht haben, in welchem sie imstande sind, den Indigo aufzulösen und den die Färber mit den Worten „die Küpe ist angekommen“ bezeichnen.

Die Küpe, die eine Anfangstemperatur von 90—100° C. haben soll, wird nun, nachdem ihr Inhalt mit Hilfe einer Krücke gut durchgerührt wurde, mit einem gut schließenden hölzernen Deckel zugedeckt. Über diesen legt man noch wollene Tücher, damit durch Ausstrahlung möglichst wenig Wärme verloren gehe, da diese zum Eintreten sowohl, als zur Erhaltung der Gährung unumgänglich nothwendig ist.

Die Küpe muss nun eine Zeitlang ruhig stehen gelassen werden, da ein vorzeitiges Aufrühren die Gährung stören, eventuell gänzlich aufheben würde.

Nach etwa 24 Stunden kann man die Küpe aufdecken und nachsehen, ob sie sich bereits im Zustande der Gährung befindet.

Steigen kleine Bläschen auf, so sagt der Färber, die Küpe „treibt“, die Küpe ist „im Triebe“. Wenn die früher blau aussehende Küpenlauge anfängt gelblichgrün zu werden, einen süßlichen, schwach stechenden Geruch zeigt, welchen man nicht mehr in den der einzelnen Küpenbestandtheile zerlegen kann; wenn sich ferner, insbesondere wenn man mit der Rührkrücke bis auf den Boden hineinstößt, an der Oberfläche blaue nicht gleich zerplatzende Blasen, die „Blume“ genannt zeigen, so sagt der Färber: Die Küpe ist angekommen.

Sollten sich diese Erscheinungen nach der oben angegebenen Zeit noch nicht zeigen, so wird die Küpe wieder zugedeckt und nach einigen Stunden einer neuerlichen Prüfung unterzogen.

Die Waidküpe kommt meist schon in einigen Tagen an; es kann dies jedoch auch bis zu acht Tagen dauern; dies hängt hauptsächlich von der Temperatur ab und kommen daher die Küpen im Sommer früher an, als im Winter.

Zeigt eine Küpe die oben angegebenen Merkmale des Angekommenseins, so beginnt man unverweilt mit dem sogenannten „Schärfen.“ Es besteht dies darin, dass man der Küpe in Zwischenräumen von 2—3 Stunden feingesiebten, gelöschten Kalk zusetzt und nach jeder Kalkzugabe gut aufrührt.

Diese Kalkzugabe hat, wie schon oben erwähnt, den Zweck, die bei der Gährung entstehenden Säuren zu neutralisieren und ein

zu schnelles Vorwärtsschreiten der Gährung zu verhindern. Das Schärfen dient also insbesondere dazu, den Gang der Gährung möglichst gleichmäßig zu gestalten und lassen sich daher keine allgemeinen Regeln über die zuzusetzenden Mengen von Kalk geben; es hängt dies ganz von der Gährung ab, die ein guter Färber zu beurtheilen imstande sein muss.

Das beste Kennzeichen nun, ob eine Küpe schon genug Kalk hat oder noch welchen braucht, ob sie „scharf“ oder „milde“ ist, bildet ihr Geruch. Eine milde Küpe hat einen süßlichen Geruch, während eine scharfe Küpe mehr oder weniger stark nach Ammoniak riecht.

Da sich nun für die Intensität dieses Geruches der Küpe kein Maaß angeben lässt, so kann auch die Häufigkeit des Schärfens in keine Regeln gebracht werden und ist es lediglich die langjährige Erfahrung, durch welche sich der Blaufärber beim Schärfen einer Küpe leiten lässt.

Nachdem man nun durch mehrmaliges Schärfen, nach welchem jedesmal gut aufgerührt wird, die Küpe in den richtigen Stand gebracht hat, kann man mit dem Färben beginnen.

Die Merkmale einer Küpe im guten Zustande sind folgende:

Die Küpenlauge zeigt die Farbe eines alten Weines, mehr oder weniger ins Olive spielend; durch den Geruch lassen sich die verschiedenen Ingredienzien, welche der Küpe zugesetzt wurden, nicht mehr von einander unterscheiden; die Küpe hat einen schwachen Ammoniakgeruch; die Küpenlauge erzeugt beim Reiben zwischen den Fingern ein laugenhaftes Gefühl; ihre Oberfläche ist mit einer lockeren ½—1 Zoll hohen Schichte von kupfrigblauem Schaum, der „Blume“ bedeckt; in der Flüssigkeit selbst sieht man eine große Menge blauer Adern, geometrische Figuren bildend; bläst man auf dieselben, so zerfahren sie schnell und laufen auch wieder schnell zusammen und an der Stelle, auf welche man geblasen hat, bildet sich ein blaues Fleckchen.[1]) Stößt man mit einer Krücke in den Grund, so steigen eine Menge blauer Blasen auf, welche sehr langsam zerplatzen. Der Bodensatz, das „Mark“ genannt, hat eine hellolivengrüne Farbe und wird an der Luft bald schwarz-

[1]) Das sogenannte Herz.

blau. Versetzt man eine Probe der Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, so darf kein Aufbrausen stattfinden; ein eingesetzter Stahl endlich (ein Streifchen Wolltuch) soll beim Herausnehmen aus der Küpe schön grün sein und an der Luft in einigen Minuten rein blau werden.

Hat man eine Küpe so weit gebracht, so wäre es sehr nachtheilig, wenn man sie rasten ließe; es muss vielmehr gleich eingeblaut werden und kann man dann auf derselben monatelang färben, vorausgesetzt, dass man Sorge trägt, sie in diesem guten Zustande zu erhalten.

Dieses Imstandehalten einer Küpe nennt man das „Führen" derselben. Es gehört speciell bei der Waidküpe zu den schwierigsten Aufgaben des Färbers und geschieht im allgemeinen auf folgende Weise:

Nachdem man einen Tag lang auf der Küpe gefärbt hat, wird sie „verwärmt", d. h. es wird ihr am Abend eine gewisse Quantität von Krapp, Kleie (oder besser Sprup) und Kalk zugegeben, erhitzt, tüchtig durchgerührt und bis zum nächsten Tag, an welchem wieder frisch eingeblaut werden kann, zugedeckt stehen gelassen. Da ihr Gehalt an Farbstoff mit dem Färben abnimmt, so muss von Zeit zu Zeit, etwa jeden Tag oder jeden zweiten Tag auch Indigo zugegeben werden.

Die beiden extremen Zustände, vor welchen der Färber seine Küpe zu bewahren hat, bestehen in einer zu starken Gährung, wenn man ihr zu wenig Kalk gegeben hat, und in einem Aufhören derselben, was durch ein Zuviel von Kalk hervorgebracht wird. Im ersten Falle wird sie „milde", im Zweiten „scharf" oder „verschärft" genannt. Beides ist natürlich zu vermeiden, doch ist es immer besser, die Küpe ein wenig scharf zu halten, wie dies schon im alten Sprichwort „Ein scharfer Blauer hat Brot, ein süßer muss leiden Not" ausgedrückt ist.

Ist daher eine Küpe milde, so muss ihr Kalk, ist sie verschärft, ein Gährungsmittel zugesetzt werden.

Die Merkmale, an welcher diese beiden verschiedenen Zustände, die „Krankheiten" einer Küpe erkannt und die in der Praxis angewandten Mittel, um sie zu heilen, sollen im Folgenden beschrieben werden.

Merkmale einer verschärften Küpe. Die Farbe der Küpe ist dunkler als die einer normalen und zwar je nach dem Grad der Verschärfung von maigrün bis braun; im allgemeinen ist sie bräunlicher als die Farbe einer gesunden Küpe. Der Geruch ist stark ammoniakalisch; die Blume ist gering und blass; die Adern sind gering; stößt man mit der Krücke auf den Grund, so entweichen glasartig blassblaue Blasen, die lange stehen bleiben; der Stahl ist bläulich grün und gibt ein Blau ohne Feuer und Haltbarkeit.

Bei stärkerer Verschärfung entsteht eine sogenannte „schwarzstehende“ Küpe. Diese hat ein schwärzlich blaues Aussehen, starken Kalkgeruch, eine mattgraublaue, oder auch schon gar keine Blume; das Mark ist braunolive; mit der Krücke hineingestoßen entstehen schwärzliche Blasen, die lange stehen bleiben; die Küpenlauge braust mit Schwefelsäure auf; der Stahl endlich einer solchen Küpe ist schieferfarben.

Geht die Verschärfung noch weiter, so wird die Küpe hellbraun und ist nicht mehr zu retten.

Was die Heilung einer verschärften Küpe anbelangt, so verfährt man hiebei folgendermaaßen:

Man gibt der Küpe Krapp, Kleie, eventuell Waid oder Urin zu, erhitzt und lässt sie so lange stehen, bis der Stahl und ihr Aussehen zufriedenstellend geworden sind.

Meist machen es die Färber so, dass sie einen beschwerten Kleiensack in die Küpe hineinhängen und so lange drinnen lassen, bis sie wieder in gutem Zustande ist. Manche geben auch, besonders bei starken Verschärfungen Weinstein oder Schwefelsäure hinzu, wodurch offenbar der überschüssige Kalk als weinsaures oder schwefelsaures Salz ausgefällt wird. Auch Zinnsalz wird häufig zu diesem Zwecke verwendet.

Da es sich also bei der Heilung einer verschärften Küpe nur darum handelt, den überschüssigen Kalk durch Neutralisieren oder Herausfällen unschädlich zu machen, so ist vom theoretischen Standpunkte aus die Schwefelsäure (oder Essigsäure) das rationellste Mittel. — Die Heilung durch Zugabe von Kleie etc. beruht wohl auch nur darauf, dass diese Substanzen in Gährung geraten und hiebei verschiedene Säuren, Essigsäure etc., bilden, die dann auf den Kalk neutralisierend einwirken.

Merkmale und Heilung einer „milden“, „weichen“ oder süßstehenden Küpe. Eine solche Küpe zeigt keinen Ammoniakgeruch; die Adern in der Küpenlauge haben ihre regelmäßige Form verloren und sind statt reinblau, mehr schiefrigblau; wenn man auf sie bläst, so zerfahren sie, vereinigen sich aber entweder gar nicht, oder langsam (weil die Flüssigkeit durch die starke Gährung zu sehr bewegt ist) und auf der angeblasenen Stelle entsteht kein blauer Fleck. Die Blasen zerspringen gleich; das Mark riecht süßlich und wird an der Luft gelbgrün; gießt man mit Hilfe einer Kelle die Küpenlauge gegen das Licht aus, so bemerkt man kein Blauwerden derselben.

Eine solche Küpe entsteht, wie schon erwähnt, wenn man nicht zur rechten Zeit schärft, oder hiebei zu wenig Kalk nimmt.

Um sie zu heilen, gibt man ihr einen Kalkzusatz, rührt auf, deckt zu, und beurtheilt ihren Zustand nach etwa 2 Stunden durch den Geruch und mit Hilfe eines eingesetzten Stahls. Ist sie nach dieser Zeit noch nicht im Stande, so wird diese Operation wiederholt.

Eine solche „süßstehende“ Küpe ist am meisten der Gefahr des sogenannten „Durchgehens“ ausgesetzt. Tritt nun dies wirklich ein (was immer stattfindet, wenn man ihr nicht rechtzeitig die genügende Menge Kalk gibt), so zeigt sie anfangs eine matte gelbgrüne Farbe; fühlt sich hart wie Wasser an, braust mit Schwefelsäure auf; die Blume ist mattblau und nimmt immer mehr und mehr ab; die blauen Adern werden immer schwächer; das Mark ist gelb und wird allmählich grünlich; der Geruch ist nicht mehr ammoniakalisch, sondern süßlich (nach Trimethylamin); der Stahl ist anfänglich grünlich, dann gelb und wird erst nach 8—12 Minuten schwach blau.

Geht das Durchgehen noch weiter, so nimmt die Küpe einen immer stärkeren, widerlichen Geruch an, der sich bis zur Unerträglichkeit steigert; die Farbe der Küpenlauge wird hellbraun und ist von dunkelbraunen Adern durchzogen; die Blume verschwindet ganz und ein in die Küpe getauchtes Tuch färbt sich nicht mehr.

Charakteristisch ist, auch schon beim Anfange des Durchgehens, dass, wenn man mit der Krücke in die Küpe stößt, viele weißgelbliche Blasen an die Oberfläche kommen und sogleich zerplatzen.

Wenn eine solche Küpe überhaupt noch heilbar ist, so kann dies nur durch Kalk geschehen. Man gibt ihr in kurzen Intervallen

Kalk, rührt jedesmal gut durch und wartet ab, bis sich wieder die blauen Blasen und die Blume zeigen, ein eingesetzter Stahl mit der richtigen Farbe herauskommt, und auch die übrigen Merkmale einer guten gesunden Küpe, wie der Geruch etc. wieder zum Vorschein kommen.

Hat man sie wieder in Stand gesetzt, so muss sie vor dem Färben mit Indigo, Krapp etc. frisch gespeist werden.

Gibt man einer im Durchgehen begriffenen Küpe nicht zur rechten Zeit die genügende Menge Kalk, so schreitet die Gährung rapid weiter, wobei schließlich der ganze Indigo in Fäulnis übergeht und die Küpe unrettbar verloren ist.

Außer den bereits besprochenen, sind es noch zwei abnorme Zustände, in welche eine Küpe geraten kann.

Der eine tritt ein, wenn die Gährung durch irgend einen Umstand, durch starke Abkühlung, oder durch einen schlechten Waid u. s. w. gehemmt wird. Eine solche Küpe nennt man „gebrochen" oder „zurückgeschlagen." Auch wenn man zu viel und in zu rascher Aufeinanderfolge blaut, gerät die Küpe in diesen Zustand.

Der zweite oben erwähnte krankhafte Zustand einer Küpe kann dann eintreten, wenn eine scharfgeführte Küpe zu stark erhitzt wird.

Was nun zunächst eine zurückgeschlagene Küpe anbelangt, so sind ihre Merkmale die folgenden: Die Küpenlauge fühlt sich hart wie Wasser an; hat eine Olivenfarbe, die sich an der Luft nicht ändert; mit Schwefelsäure tritt schwaches Aufbrausen ein; mit der Krücke hineingestoßen kommen grünlich-graue Blasen heraus, die nach und nach vergehen; das Mark ist bräunlichgrün und verändert sich an der Luft fast nicht; der Stahl endlich ist grünlich-blau.

Da die Krankheit einer solchen Küpe in einer ungenügenden Gährung besteht, so muss sie frisch gespeist und verwärmt werden.

Hat man andererseits eine scharfe Küpe zu stark erwärmt, so scheint der Kalk zersetzend auf ihre Bestandtheile einzuwirken; auch entweicht zu viel Ammoniak, welches ein wichtiger Küpenbestandtheil ist, da auf seiner Gegenwart die sogenannte „Grune"[1]) beruht.

[1]) Unter dieser versteht man das ganz allmähliche Blauwerden eines in der Küpe gefärbten Tuches, wenn dasselbe an die Luft gebracht wird.

In einer solchen Küpe geblaute Waare ist entweder ganz ohne Grune, oder von einem ungleichmäßigen schmutzigen Blau, oder sie kommt mit einer matten, blaugrünen Farbe heraus, welche sich an der Luft sofort in ein schmutziges Hellblau, ohne Haltbarkeit, verwandelt. Die Küpenlauge ist dabei trüb, gegen das Licht ausgegossen, zeigt sie einen hellgrünen Schein; beim Hineinstoßen mit der Krücke entstehen weniger und kleinere Blasen, als bei einer gutstehenden Küpe; in der Lauge sieht man nur ganz feine Adern; der Geruch nach Ammoniak ist fast ganz verschwunden; das Mark ist bräunlichgrün und wird an der Luft zwar etwas dunkler, aber nicht schwarzgrün; der Stahl endlich kommt blaugrün heraus und wird hellblau.

Eine solche Küpe lässt sich auf ähnliche Weise wie eine zurückgeschlagene wieder in Stand setzen und dürfte hiebei ein Zusatz von Ammoniak günstig wirken.

Wird eine Waidküpe gut geführt und gelingt es dem Färber, alle, eventuell auftretenden Krankheiten zu erkennen und durch geeignete Mittel zu beseitigen, so kann sie monatelang zum Färben benützt werden; so lange, bis der Bodensatz schon zu voluminös geworden ist. Auf einer solchen Küpe wird dann bis zur vollkommenen Erschöpfung lichtblau gefärbt, dann wird sie ausgeleert und frisch angesetzt.

Der Bodensatz wird, trotzdem es sich vielleicht verlohnen würde, daraus den Indigo zu regenerieren, weggeworfen. Die alte Küpenlauge kann sehr zweckmäßig zum Ansetzen einer frischen Küpe benützt werden; man erspart Alkali und kommt auch die Küpe früher und sicherer an.

Von der gleichen Verwendung der Lauge einer einmal krank gewesenen Küpe ist jedoch abzurathen.

Das Färben auf der Waidküpe. Die Küpe muss angekommen und in gutem Zustande sein, da man sie sonst durch das Färben verdirbt.

Die zu färbende Waare muss früher sehr gut gereinigt werden, da sich eine nicht vollkommen entfettete Wolle, oder solche, die Seifenrückstände *) oder Säure vom Carbonisieren herrührend

*) In diesem Fall entsteht eine Kalkseife, welche beim Färben wie ein Schutzpapp wirkt.

enthält, schwer oder ungleich färbt. Auch muss sie um gleichmäßige Färbungen zu erzielen, sehr gut genetzt werden. Zu diesem Zwecke wird sie mit Wasser gut abgekocht, darauf sofort in lauwarmes Wasser gebracht und vor dem Einbringen in die Küpe abtropfen gelassen.

Nie soll man sie nach dem Abkochen in unregelmäßigen Haufen liegen lassen, da dies ein ungleichmäßiges Anfärben zur Folge hat.

Diese Durchnässungsoperation beschleunigt nicht nur die Absorption der Küpenflüssigkeit durch das Material, sondern bewirkt auch eine gleichmäßigere Färbung und verhindert die Einführung einer großen Quantität Luft in die Küpe, wodurch ein Theil des Indigweiß oxydiert und das entstehende Indigblau sich nur lose haftend auf der Oberfläche der Wolle niederschlagen würde.

Bevor man einblaut, muss die Blume abgerahmt werden, sonst würden durch dieselbe, besonders beim Stückfärben unregelmäßige Flecke entstehen.

Wie schon erwähnt, geschieht das Färben der losen Wolle stets in einer runden Küpe, während für das Färben im Stück mitunter solche von viereckiger Form genommen werden.

Die lose Wolle kommt in ein Netz (siehe Figur 5), wird sammt diesem in die Küpe eingesenkt und mit Hilfe eines Rechens oder mit Stöcken in der Küpenlauge hantiert.

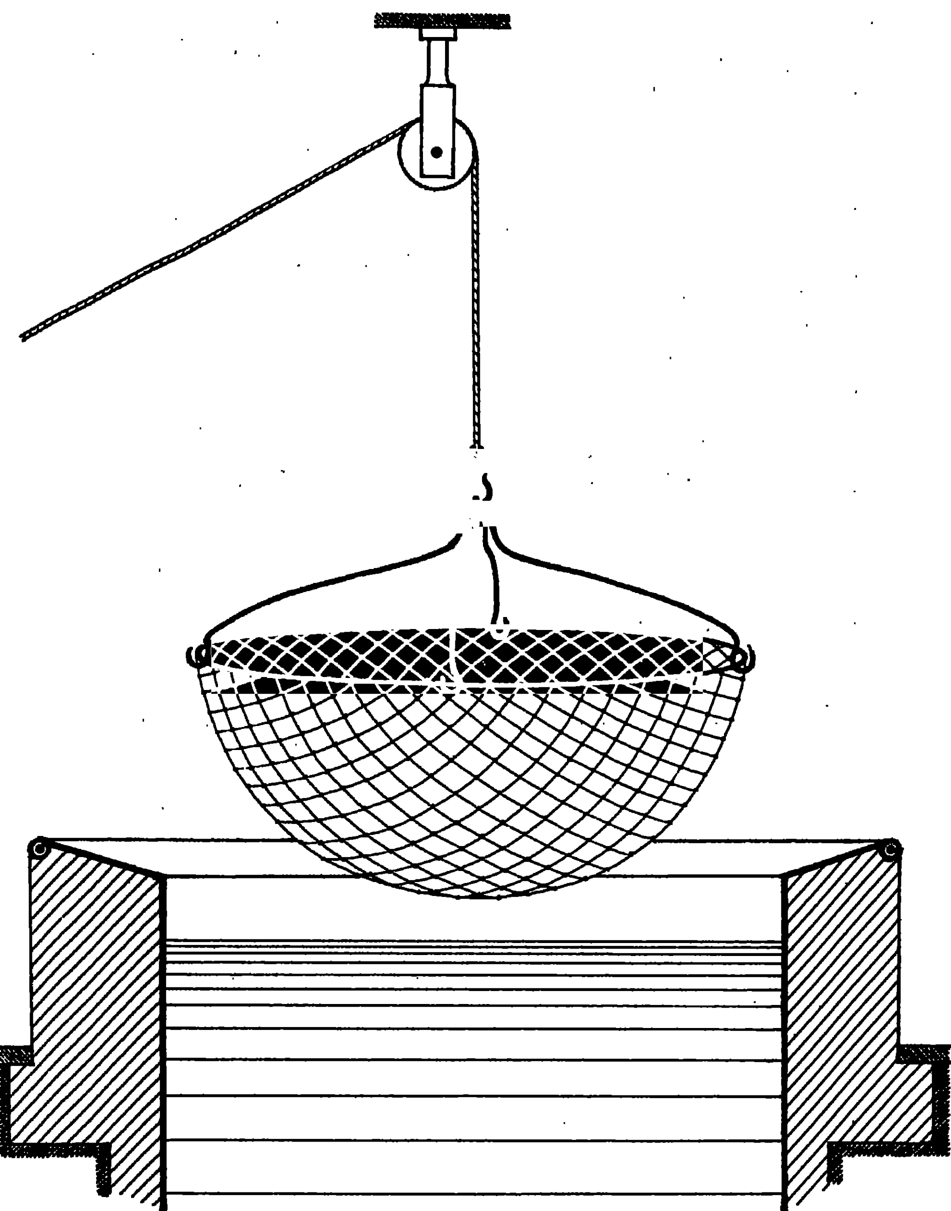
Nach $^1/_2$—1 Stunde nimmt man sie heraus, füllt sie in Säcke aus starkem Schnürnetz und windet sie gut aus, um den Überschuss der Küpenlauge zu entfernen. Sie ist jetzt grün und wird zur Entwicklung der blauen Farbe durch Oxydation in Haufen auf den Boden geworfen und durch Umschaufeln alle Theile derselben mit der Luft in Berührung gebracht. Diese Oxydation ist nach etwa 10 Minuten beendigt und kann dann die Wolle, wenn man sie dunkler färben will, nochmals in die Küpe gebracht werden, wobei dann gerade so wie das erste Mal verfahren wird.

Die allmähliche Entwicklung der blauen Farbe durch Oxydation wird das „Vergrunen" genannt.

Beim Färben von Garn wird jeder Strähn in der Küpe kurze Zeit bearbeitet, [1]) dann sofort ausgewunden und zum Vergrunen

[1]) oder man benützt eigene Garnfärbemaschinen.

Fig. 5.



auf den Boden geworfen. Zur Erzeugung eines dunkleren Blau müssen diese Operationen mehrmals wiederholt werden.

Für das Färben im Stück bedient man sich des in Figur 6 dargestellten Küpeneinsatzes.

Je nach der Stärke der Küpe wird das zu färbende Tuch 1—3 Stunden in der Küpenlauge circulieren gelassen, wobei sehr zu beachten ist, dass nicht einzelne Theile desselben an die Luft kommen; an diesen Stellen würde eine vorzeitige Oxydation des Indigweiß zu Indigblau stattfinden, was einen dunkleren Fleck im Tuche zur Folge hätte.[1]) Nach dem Färben wird das Tuch herausgehaspelt, wobei durch Quetschwalzen der Überschuss der Küpenlauge entfernt wird. Zum Vergrunen wird das Tuch von Arbeitern abwechselnd zusammen- und auseinander gelegt (getafelt).

Je öfter man die zu färbende Waare einblaut, desto dunkler wird natürlich das resultierende Blau; es hängt dies aber auch von der Stärke der Küpe ab: Je stärker die Küpe ist, ein desto dunkleres Blau wird sie beim Färben geben.

Will man ein helles, lebhaftes Blau erzielen, so darf auf einer alten Küpe nicht gefärbt werden; auch muss dieselbe weniger Kalk als man ihr gewöhnlich gibt, enthalten. Ganz frisch darf die Küpe für ein solches Blau auch nicht sein, weil der erste Posten, den man auf einer Küpe färbt, stets infolge der fahlfärbenden Pigmente des Krapp und des Waid ein mattes, trübes Blau zeigt.

Um eine genau vorgeschriebene Nuance zu färben, wird das Tuch zuerst in eine starke Küpe gebracht und so lange auf derselben gefärbt, bis man ein Blau erhält, das etwas lichter ist, als das gewünschte. Das Tuch wird sodann aus der Küpe herausgenommen (herausgehaspelt), die Farbe durch Vergrunen ganz zur Entwicklung gebracht, worauf dieselben Operationen in einer schwächeren Küpe wiederholt werden, bis die Nüance erreicht ist.

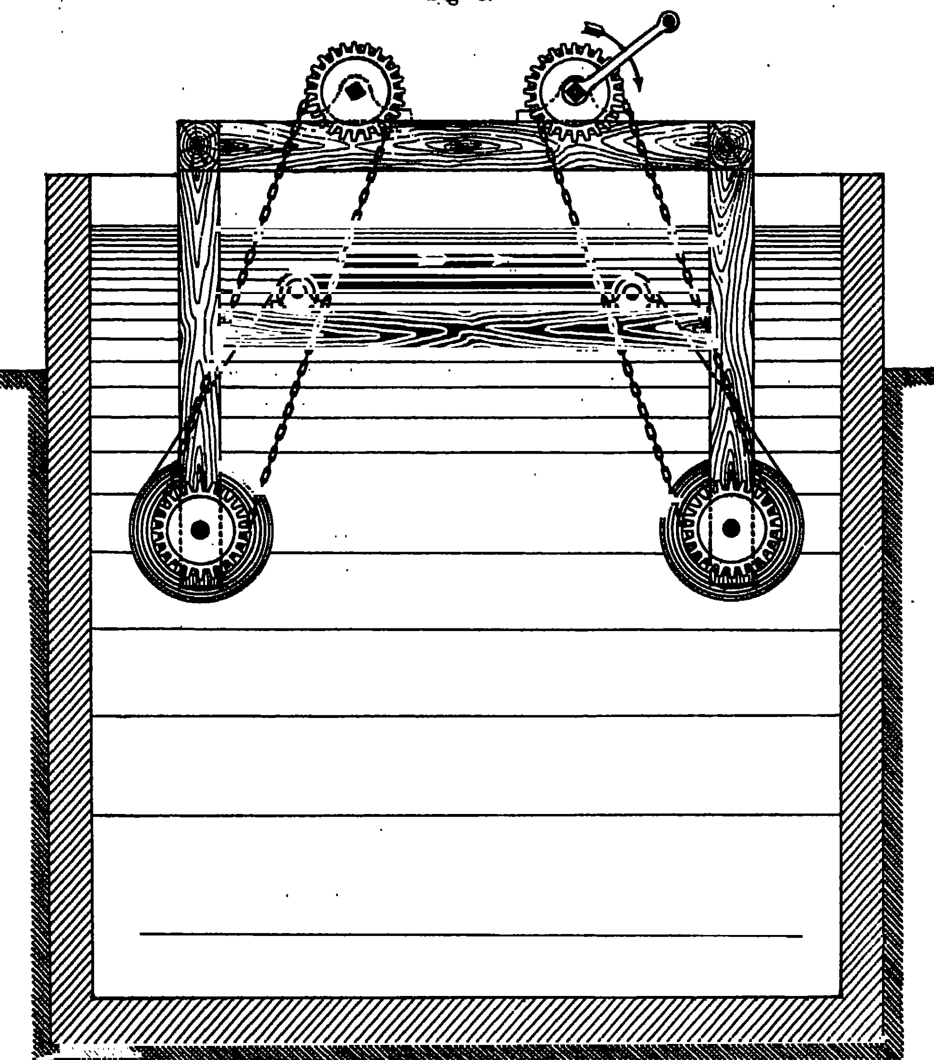
Soll eine helle Nüance gefärbt werden, so kommt das Tuch gleich in eine schwache Küpe.

Nach dem Färben werden die Tuche mit einem schwach mit Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuerten Wasser behandelt, um den anhaftenden Kalk zu entfernen. Dieses sogenannte Absäuern wird jedoch häufig, besonders bei loser Wolle unterlassen.

---

[1]) sogenannte Windflecke.

Fig. 6.



Das nachfolgende Waschen wird auf einer Maschine vorgenommen, die in der Hauptsache aus einer schweren oberen und einer leichten unteren Walze besteht, zwischen welchen das Tuch zu passiren hat und hiebei von einem Wasserstrom bestrichen wird.

Man wäscht zuerst mit reinem Wasser, dann etwa $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden lang in einem Bade, welches Seife und Soda enthält. Nach diesem Bade wird gut gespült. [1])

Durch dieses Waschen mit einer alkalischen Flüssigkeit wird das Blau schöner. Noch schöner und zugleich dauerhafter wird es, wenn man die Tuche durch eine heiße Lösung von Soda passieren lässt.

Mitunter wird auch zum Waschen statt Soda und Seife, Walkerde verwendet.

Chevreuil hat die wichtige Beobachtung gemacht, [2]) dass wenn man ein küpenblau gefärbtes Tuch nach dem Färben der Einwirkung kochender Wasserdämpfe aussetzt, sich der Indigo viel fester und dauerhafter mit der Wollfaser verbindet. [3]) Auf diesen Umstand wird jedoch in der Praxis keine Rücksicht genommen.

Auch ein Kochen von küpenblau gefärbten Wollzeugen in einem Bade von Alaun und Weinstein, oder doppeltchromsaurem Kali und Weinstein bringt eine ähnliche Wirkung hervor. Daraus folgt, dass bei zusammengesetzten Farben, die mit Zuhilfenahme von Küpenblau erzeugt werden (Schwarz, Grün etc.) das Färben auf der Küpe dem Beizen vorausgehen soll, wie dies thatsächlich in der Praxis geschieht.

Wird nach dem Färben mit Alaun und Weinstein gekocht und dann etwa $^1/_2$ Stunde lang gedämpft, so erhält man ein Blau, das sich durch ungewöhnlich große Lichtechtheit auszeichnet: dem Lichte ausgesetzt wird es während der ersten fünf Monate dunkler und hat nach einjähriger Belichtung denselben Farbenton, wie zu Anfang derselben.

Um an Indigo zu sparen, wird häufig das auf der Küpe angeblaute Tuch mit Blauholz „übersetzt", indem man es mit Alaun, doppeltchromsaurem Kali, Kupfervitriol und Weinstein beizt, und dann mit Blauholz überfärbt. Mitunter wird dies aber nicht, um an Indigo zu sparen, sondern nur behufs „Egalisierung" vorgenommen, weil das Küpenblau auf nicht ganz reinen Tuchen schwer gleichmäßig anfärbt.

---

[1]) Charakteristisch für echt küpenblaue Waare ist, dass sie sich nie ganz auswaschen lässt.

[2]) Comptes rend. Nov. 1846, Nr. 21.

[3]) Durch das Dämpfen wird Küpenblau etwas violetter.

Zur Erzeugung eines solchen „Halbechtblau's“ kann man sehr zweckmäßig auch folgendermaaßen verfahren: Man blaut zuerst auf der Küpe an, kocht dann mit Sandel und färbt dann wieder auf der Küpe.

Ein solches Blau ist viel dunkler, als ohne Anwendung von Sandel; man erspart also Indigo und ist dasselbe fast so echt wie reines Küpenblau.

Um einem küpenblau gefärbten Tuch ein lebhaftes Aussehen zu geben, wird es mitunter „geschönt“, d. h. mit einer geringen Menge von Methylviolett oder Orseille übersetzt.

Das Führen der übrigen Gährungsküpen und das Färben auf denselben, geschieht ganz so wie bei der Waidküpe; da sie überdies von viel geringerer Bedeutung sind, so sollen sie nur ganz kurz beschrieben werden.

Potascheküpe.

Diese Küpe wird mit folgenden Materialien angesetzt: Indigo (10 *kg*), Kleie (2—5 *kg*), Krapp (2—5 *kg*) und Potasche (10—15 *kg*).

Es werden zuerst die Kleie und der Krapp mit Wasser durch mehrere Stunden, fast bis zum Kochen erhitzt; dann setzt man die Potasche zu und lässt auf 40° C. erkalten. Nun wird der Indigo zugesetzt, [1]) das Ganze gut aufgerührt und etwa 48 Stunden lang gähren gelassen; während dieser Zeit wird die Küpe etwa 4 mal aufgerührt.

Die Potascheküpe kann zum Färben von Wolle und Seide verwendet werden. Sie ist weitaus leichter als die Waidküpe zu führen, und färbt rascher und tiefer als diese Letztere, aber in matteren Schattierungen, weshalb sie sich mehr für dunkle Färbungen eignet. Das auf derselben gefärbte Blau ist auch walkechter als Waidküpenblau; andererseits hat sie den Nachtheil, dass sie die Wolle in ihrer Spinnfähigkeit beeinträchtigt.

---

[1]) Manchmal wird der Indigo vorher einer Gährung unterworfen.

Sodaküpe (deutsche Küpe).

Diese verdankt man einem Färber in Louvier in Frankreich. Sie besteht aus Indigo (10 *kg*), Kleie [1]) (60—80 *kg*), Soda (20 *kg*) und Kalk (5 *kg* gelöscht).

Das Ansetzen derselben geschieht wie bei der Potascheküpe.

Sie unterscheidet sich also von der Waidküpe hauptsächlich durch das Fehlen des Waid's. Aus diesem Grunde ist sie auch leichter als die Waidküpe zu führen (aber immerhin schwieriger als die Potascheküpe) und wird auch nicht so leicht trüb. Sie kommt etwas langsamer an als die Waidküpe und muss wie diese mit Sorgfalt ausgeschärft werden. Ein „Durchgehen" kommt hier fast nie vor.

Sie ist billiger als die Potascheküpe, eignet sich aber im Gegensatz zu dieser mehr zum Färben von lichten Tönen.

Obschon die Waidküpe für das Färben im Großen vortheilhafter ist, so zieht man ihr doch in manchen Fällen die Sodaküpe vor, so z. B. wenn es sich darum handelt, ein reines, lebhaftes Blau zu erzeugen. Auch für das Färben der Seide eignet sie sich besser, in welchem Falle sie mit weniger Kalk angesetzt werden muss, weil diese durch den Kalk rauh gemacht wird. Halbwollene Gewebe werden ebenfalls mit Vorliebe auf der Sodaküpe gefärbt, weil hier die Färbungen gleichmäßiger als in der Waidküpe ausfallen.

Urinküpe.

Diese Küpe ist von sehr geringer Bedeutung und wird nur hie und da für das Färben im kleinen Maaßstab, oder dort, wo nur gelegentlich Küpenblau erzeugt wird, angesetzt.

Es geschieht dies folgendermaaßen: Zu 500 Litern gefaultem Harn gibt man 3—4 *kg* Kochsalz und erhält diese Mischung, unter öfterem Umrühren, während mehrerer Stunden auf 50—60 °C.; dann setzt man Indigo (1 *kg*) und Krapp (1 *kg*) zu, rührt gut durch und überlässt das Ganze der Gährung, bis der Indigo aufgelöst ist.

Durch Zersetzung des im Harn enthaltenen Harnstoffs entsteht Ammoniumcarbonat, das sich zum Theil mit dem Kochsalz zu Chlor-

[1]) Statt Kleie kann man auch Weizenmehl (5 *kg*) oder Melasse (10—15 *kg*) nehmen. Manche geben ihr auch Krapp (5 *kg*) zu, wodurch sie schneller ankommt.

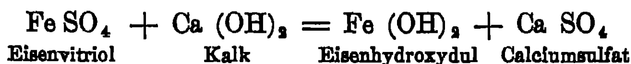
ammonium und kohlensaurem Natron umsetzt, welch letzteres in Gemeinschaft mit dem unzersetzten Ammoniumcarbonat das Indigweiß in Lösung bringt.

Während die bisher besprochenen Küpen ausschließlich zum Färben von Wolle (Halbwolle) und Seide verwendet werden, dienen die jetzt zu besprechenden, die Vitriol- und Zinkküpe, lediglich zum Färben vegetabilischer Fasern; die Hydrosulfitküpe, auf welcher alle Fasern gefärbt werden können, eignet sich mehr für den Laboratoriumsgebrauch, oder überhaupt für das Färben in kleinerem Maaßstabe.

Die Vitriolküpe.

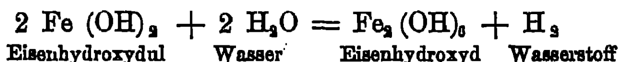
Bei dieser Küpe erfolgt die Reduction des Indigo in der Kälte und wird sie deshalb nur zum Färben von vegetabilischen Fasern (Baumwolle etc.) verwendet.

Die Substanzen, durch welche hier die Reduction bewirkt wird, sind Eisenvitriol und Kalk. Der dabei stattfindende chemische Process lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen.



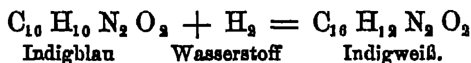
$$\underset{\text{Eisenvitriol}}{Fe\,SO_4} + \underset{\text{Kalk}}{Ca\,(OH)_2} = \underset{\text{Eisenhydroxydul}}{Fe\,(OH)_2} + \underset{\text{Calciumsulfat}}{Ca\,SO_4}$$

Bei Anwesenheit eines reducierbaren Körpers (hier der Indigo) zersetzt das Eisenhydroxydul das Wasser unter Bildung von Wasserstoff:



$$\underset{\text{Eisenhydroxydul}}{2\,Fe\,(OH)_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} = \underset{\text{Eisenhydroxyd}}{Fe_2\,(OH)_6} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2}$$

Dieser frei werdende Wasserstoff reduciert nun den Indigo zu Indigweiß:



$$\underset{\text{Indigblau}}{C_{16}\,H_{10}\,N_2\,O_2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2} = \underset{\text{Indigweiß.}}{C_{16}\,H_{12}\,N_2\,O_2}$$

Der Eisenvitriol soll möglichst rein sein; enthält er Kupfervitriol, so ist dieser wegen seiner oxydierenden Wirkung schädlich; auch ein Gehalt von Ferrisulfat[1]) und Aluminiumsulfat ist ungünstig, da diese Substanzen als Reductionsmittel unwirksam sind und

---

[1]) Enthält der Eisenvitriol Eisenoxydsalz und Kupfersulfat so kann er leicht durch Kochen mit Eisendrehspähnen gereinigt werden. Das Eisenoxyd wird hiedurch zum Theil reduciert, zum Theil mit dem Kupfer gefällt.

nur die zu ihrer Umsetzung in Hydroxyd nöthige Menge von Kalk verbrauchen, wodurch ein Theil desselben verloren geht und der Bodensatz der Küpe unnöthig vermehrt wird.

Der Kalk soll keine Magnesia enthalten. Er kann nicht ohne Nachtheil durch ein anderes Alkali ersetzt werden; nimmt man an seiner Stelle Potasche oder Soda, so kann auf so einer Küpe schwer dunkelblau gefärbt werden. Auch die Natronlauge wirkt bei der Vitriolküpe nicht so günstig wie der Kalk, weil eine damit angesetzte Küpe langsamer und nicht so rein färbt, wie jene, die Kalk enthält. Die günstige Wirkung des Kalks beruht einerseits darauf, dass durch ihn das Indigbraun gefällt wird (Natronlauge löst Indigbraun), andererseits bildet sich auf dem zu färbenden Stoff eine dünne Schichte von kohlensaurem Kalk (durch die Einwirkung der Kohlensäure der Luft auf den Kalk), durch welche die zu rasche Oxydation der darunter liegenden Theile des Indigweiß verhindert wird, was ein besseres Anfärben zur Folge hat.

Die Mengenverhältnisse, in welchen Kalk und Eisenvitriol zum Ansetzen einer Küpe genommen werden, variiren sehr bedeutend, wie aus nachstehender Zusammenstellung einiger Küpenansätze leicht ersichtlich ist:

Indigo	1 Th.	1	1	1	1
Eisenvitriol	2	3	2·7	0·8	1·5—2
Kalk	3	3	3·3	1	1·3—2·5

Das in der ersten Colonne angegebene Zahlenverhältnis ist jenes, das sich noch am meisten dem, welches von der Theorie gefordert wird, nähert. Was die Quantität des Wassers anbelangt, so rechnet man meist auf 1 *kg* Indigo circa 100 *l* Wasser.[1])

Die Küpen sind entweder rund, oder rechteckig; aus Holz oder aus Cement. In der Größe varieren sie sehr bedeutend. Was ihre Form anbelangt, so verhalten sich bei den runden Tiefe und Durchmesser durchschnittlich wie 2 ½ : 1; bei den rechteckigen Tiefe, Länge und Breite wie 2 : 2 : 1.

[1]) Für Baumwollgarn werden die Küpen bedeutend schwächer angesetzt; auch werden in diesem Falle mit Vorliebe kleinere Küpen benützt.

Die runde Form ist zum Färben geeigneter.[1])

Die Küpen sind meist reihenweise aufgestellt; hat man aber viel Raum zur Disposition, so empfiehlt sich im Interesse des leichteren Arbeitens eine kreisförmige Anordnung derselben.

Die Ordnung, in der man die Ingredienzien in die Küpe bringt, ist ziemlich irrelevant und in den verschiedenen Etablissements verschieden. Manche mischen den Indigo zuerst mit Kalk und setzen die heiße Lösung des Eisenvitriols allmählich zu. Andere wieder bringen zuerst das Gemisch von Indigo und Eisenvitriol in die Küpe.

Die erste Methode hat den Vortheil, dass bei derselben erstens alles Indigbraun gefällt wird, zweitens das eigentliche Reductionsmittel, der Eisenvitriol, stets mit einem Überschuss von Indigo in Berührung kommt und auf diese Weise vollkommen ausgenützt wird. — Dessenungeachtet bevorzugt man meist die zweite Verfahrungsweise, weil bei der ersten die Mischung zu rasch dick wird.

Mag man nun die Substanzen in der einen oder der andern Reihenfolge in die Küpe bringen, so soll jedenfalls die Reduction immer nur bei Gegenwart von wenig Wasser vorgenommen werden.

Hat man die Küpe angesetzt, so wird von Zeit zu Zeit aufgerührt, bis die Reduction des Indigo vollständig ist.

Das Aussehen einer frisch angesetzten Vitriolküpe in gutem Zustande ist folgendes: die Flüssigkeit ist klar und von braungelber Farbe; von zahlreichen blauen Adern durchzogen, was sich besonders beim Aufrühren zeigt. Die Oberfläche soll mit einem blauen Schaum der „Blume“ bedeckt sein.

Ist die Flüssigkeit zu grünlich, so rührt dies von unreduciertem Indigo her und muss man der Küpe Eisenvitriol zusetzen; ist ihre Farbe zu dunkelbraun, so gibt man ihr Kalk.

Nach jeder Tagesarbeit wird die Küpe aufgerührt und je nach ihrem Aussehen gespeist.

Manchmal wird die Vitriolküpe etwas anders angesetzt, indem man Kalk und Natronlauge zusammen anwendet. Man verfährt dann folgendermaßen: Der Indigo wird zuerst in einem metallenen Kessel mit Natronlauge unter fortwährendem Umrühren gekocht;

---

[1]) Gemauerte Küpen sind jedoch meist rechteckig, weil sie in dieser Form leichter cementiert werden können.

dann gießt man diese Mischung in die mittlerweile bereitete, dünne Kalkmilch und verrührt gut. Das Ganze wird nun allmählich der in der Küpe befindlichen Eisenvitriollösung zugesetzt, einige Zeit gerührt, dann 12 Stunden ruhen gelassen. [1])

Andere setzen ihrer Küpe zinnsaures Natron zu, insbesondere wenn es sich darum handelt, halbwollene Gewebe (Wolle—Baumwolle) zu färben, [2]) in welchem Falle übrigens meist eine „warme" Küpe angewendet wird.

Die Vitriolküpe, so wie auch die später zu besprechende Zinkküpe, ist bedeutend einfacher in ihrer Handhabung als die Gährungsküpen und hat man hier nicht mit den, bei der Waidküpe beschriebenen Krankheiten zu kämpfen.

Was nun das Färben auf der Vitriolküpe anbelangt, so geschieht dies durch Eintauchen des zu färbenden Materials, wodurch eine gewisse Menge der Indigweißlösung aufgenommen wird und nachherige Exposition an der Luft, wo sich das von demselben absorbierte Indigweiß zu Indigblau oxydiert. Vor dem Färben muss die „Blume" mit einem Spatel oder einer Schaumkelle entfernt werden, weil sonst Flecke entständen.

Die Baumwolle wird in allen Stadien ihrer Verarbeitung auf der Küpe gefärbt, am häufigsten im Stück, weniger häufig als Garn. Die rohe lose Baumwolle wird sehr selten (für Strumpfwirkerei) gefärbt. [3])

---

[1]) Die Mengenverhältnisse die hiebei genommen werden, sind folgende:
120 Eimer Wasser.
1 *kg* Indigo (gemahlen)
1 *kg* Ätznatron
3 *kg* Kalk (ungelöscht)
2—3 *kg* Eisenvitriol.
Dies gilt für mittleres Blau.

[2]) Auf einem analogen Princip beruht eine kalte Küpe für Hellblau auf Wolle, die folgendermaßen zusammengesetzt ist.
1 *kg* Indigo (gemahlen)
3 *kg* Zinnoxydhydrat
1·87 *kg* Kalilauge 2·5° Bé.
Man gießt die genügende Menge Wasser zu und die Küpe ist fertig.

[3]) Sie wird in Weidenruthenkörbe gegeben und diese in die Küpe eingesetzt. Nach dem Färben nimmt man sie durch ein Ölbad (wegen dem Kalkstaub) und trocknet dann sorgfältig.

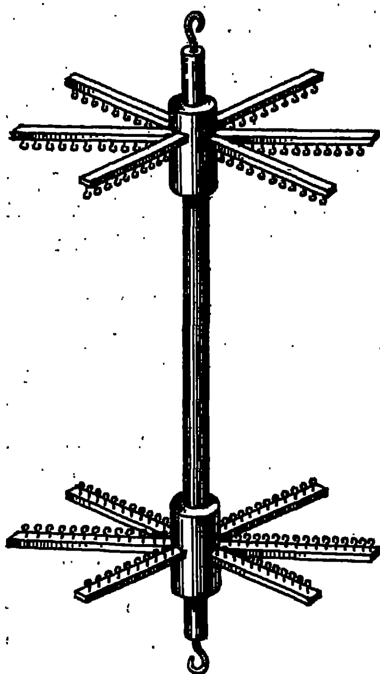
Das Baumwollgarn soll vor dem Färben gut mit Wasser kocht werden, da sonst leicht Ungleichheiten entstehen. Will es in hellen Nuancen färben, so sollen nur wenige Strähne einmal in die Küpe eingesetzt werden und hat das Eintauchen, ren und nachherige Quetschen mit der größten Regelmäßigkeit eschehen. Je nach der Tiefe des zu färbenden Blau's schwankt Dauer der Eintauchung zwischen 1—5 und mehr Minuten. n dieser Zeit werden die Strähne herausgenommen, gut ausgeden und behufs Oxydation des Indigweiß beiseite gelegt. Will ein dunkleres Blau erhalten, so müssen diese Operationen nach wiederholt werden.

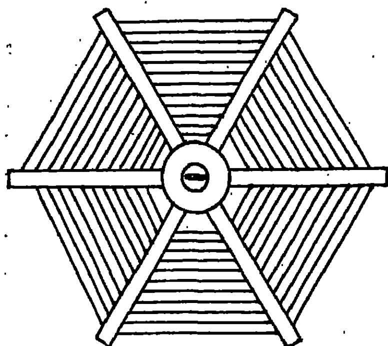
Das Baumwollzeug wird auf einem Rahmen befestigt und nt diesem mit Hilfe von Rollzügen auf etwa 10 Minuten in die e eingesetzt, dann herausgehoben und dieselbe Zeit an der Luft gen gelassen. Ein einmaliges Einsenken und Herausheben nennt einen „Zug" oder „Hub." Durch 3—4 Züge kann man schon ziemlich dunkles Blau erhalten; es hängt dies natürlich auch der Stärke der Küpe ab.

Der Rahmen, dessen man sich zum Einsenken des zu färben- Stoffes bedient, war früher ein Kreisreifen. Da bei diesem Stoff unten freihängt, so entstanden beim Färben viele Unzuträgkeiten, weshalb heute ganz allgemein der in Figur 7 dargestellte nreifen eingeführt ist.

An dem Ende einer runden Eisenstange sitzen ringsum in glei- n Abständen hölzerne Arme, welche an den nach unten gekehr- Seiten in Zwischenräumen von 2—4 *cm* mit Häkchen versehen . Die Anordnung dieser letzteren ist derart getroffen, dass, n man dieselben durch eine Linie verbindet, eine spiralähnliche ır entsteht. Die gleiche Vorrichtung, aber beweglich, ist an dem ırn Ende des Rundeisens so angebracht, dass die daselbst belichen Häkchen denen der obern zugekehrt sind. Das zu ende Stück wird nun mit der einen Leiste an die Häkchen oberen, mit der andern an jene des untern Sternes so befes- , dass es um das Rundeisen herum in bestimmten Abständen ickelt erscheint. Durch das Anziehen einer am beweglichen il befindlichen Schraube wird der Stoff gleichmäßig gespannt nun in die Küpe eingesenkt. Der Rahmen muss abwechselnd, . von einem Zuge zum andern umgekehrt werden, da sonst

Fig. 7.





das Stück gegen den untern Rand hin dunkler gefärbt erscheinen würde.

Während des Eintauchens ist es zweckmäßig, die Küpenflüssigkeit mit einer Rührkrücke in eine sanfte Bewegung zu versetzen, weil sonst leicht dunklere Streifen auf dem zu färbenden Stoff entstehen.

Es ist immer rationeller, wenn man auch ein dunkles Blau erhalten will, zuerst auf schwachen, dann immer stärkeren Küpen zu färben. Dadurch, dass man die schwächste Küpe immer zuerst benützt, so lange dieselbe überhaupt noch Farbe abgibt, wird jede Küpe der Reihe nach vollkommen ausgenützt. Man erhält auch auf diese Weise viel gleichmäßigere Färbungen.

Ein rationelles Küpenfärben kann daher nur mit mehreren, zum mindesten mit zwei Küpen geschehen. Dies ist auch der Grund, weshalb die kreisförmige Anordnung der Küpen die praktischste ist.

Nach dem Färben wird der uniblau (glattblau) gefärbte Stoff auf einer Breitwaschmaschine gewaschen und dann in Rollenkufen „abgesäuert“ (abgeklärt).

Dieses Absäuern besteht in einer Passage durch Schwefel-

säure[1]) von 1·5—2·5° Bé, wodurch der auf dem Stoff haftende kohlensaure Kalk entfernt wird.

Durch dieses Absäuern wird jener graue Ton, welchen das direct aus der Küpe kommende Blau immer zeigt, zerstört und infolge dessen die Farbe viel lebhafter.[2]) Während man früher ganz allgemein in gewöhnlichen Kufen absäuerte, geschieht dies heute zum Theil mit einer Säurewaschmaschine von C. G. Haubold jr. in Chemmitz.[3])

Mit Schutzpapp bedruckte Stücke werden zuerst in eine Kufe in reines Wasser gegeben, dann zwischen zwei Gummiquetschwalzen herausgehaspelt und schließlich in Schwefelsäure von der oben angegebenen Concentration mehrmals gehaspelt.

Die Waschwässer, die sogenannten Blauwässer, enthalten jenen Indigo, der sich beim Waschen vom Stoff abgelöst hat und können zweckmäßig zum Ansetzen einer „Blauwasserküpe“ benützt werden. Die Vergeudung der Blauwässer bedingt einen Verlust von etwa 15%.

Das Säurebad muss von Zeit zu Zeit aufgefrischt und nach Passage von einer gewissen Anzahl von Stücken erneuert werden.

Nach dem Absäuern wird die Schwefelsäure durch reines Wasser entfernt und nun mitunter noch auf einer ziemlich starken Schlussküpe gefärbt. Diese letzte Färbung haftet jedoch schlecht und dient nur zur Verschönerung des Aussehens.

Nun wird getrocknet, wobei man zu beachten hat, dass der Indigo im feuchten Zustande gegen directes Sonnenlicht empfindlich ist.

Manchmal wird bei höherer Temperatur (etwa 60° C.) getrocknet, wodurch das Blau dunkler wird und ein kupfriges Aussehen erhält. Dasselbe Resultat hat ein Dämpfen des gefärbten Stoffes. Diese günstige Veränderung des Küpenblau's durch die Hitze ist jedoch nicht bleibend; sie verschwindet bei einmaligem Waschen.

---

[1]) Salzsäure ist wohl infolge der leichteren Löslichkeit des hiebei entstehenden Kalksalzes praktischer.

[2]) Man kann Küpenblau auch dadurch lebhafter und schöner machen, dass man die Stücke ein heißes Seifenbad passieren lässt. Wahrscheinlich werden hiebei die gelben, im käuflichen Indigo vorkommenden Pigmente entfernt.

[3]) Eine gute Beschreibung dieser Maschine findet man in Dr. Lehne's Färberzeitung, Jahrgang 1890|91, Heft 9, p. 149.

Für das Färben von glattem Blau, besonders in hellen Tönen, und für Ätzartikel, wendet man in den meisten größeren Färbereien die aus England stammende Continueküpe, oder die Rouletteküpe an, während für die sogenannte Reservagewaare, das ist solche, auf welche man eine Reserve aufgedruckt hat, die Handküpen noch immer unentbehrlich sind

Beim Färben auf der Continueküpe erfolgt das oben beschriebene Eintauchen und Herausheben des Stoffes continuirlich, indem derselbe über eine Anzahl von Walzen, die zum Theil in der Küpe, zum Theil ober derselben angebracht sind, geleitet wird.

Die Rouletteküpe [1]) ist eine Art von Doppelküpe, da der Vorgang des Färbens einem zweimaligen Passieren durch die Continueküpe entspricht.

Das Ansetzen dieser Küpen erfolgt zwar heute meistens mit Zink und Kalk, doch soll sie an dieser Stelle, weil gerade die Gelegenheit dazu geboten ist, kurz besprochen werden.

Die Rouletteküpe (wie auch die Continüe-Küpe) kann so stark gehalten werden, dass sie mit einem Male durchgehend dunkel genug färbt, doch ist es rationeller, die Waare lieber zweimal durch eine schwächere Küpe gehen zu lassen, weil dadurch die Echtheit und der Glanz der Farbe erhöht wird.

Abgesehen von dem viel feineren und gleichmäßigeren Färbungen, welche man durch die Continueküpe und Rouletteküpe erhält, erzielt man auch ein Ersparnis von etwa 25%, da nur sehr wenig Indigo so schwach fixiert wird, dass er sich bei dem nachfolgenden Waschen vom Stoff ablösen würde.

Das „Übersetzen“ des auf der Küpe blau gefärbten Stoffes, um der Farbe mehr Feuer oder einen Purpurschein zu geben, geschieht meist mit Methylenblau (das sich am besten zur Erzeugung von Purpurnuancen eignet) oder mit Methylviolett; jedoch weitaus nicht so häufig wie bei wollenen Tuchen (pag. 68). Ein röthliches Blau kann ganz echt durch Überfärben des auf der Küpe erzeugten

---

[1]) Eine detaillierte Beschreibung dieser Küpe hat Justinus Mullerus in Lehne's Färberzeitung, Jahrgang 1890/91, Heft 9. pg. 147 geliefert. Skizzen von ähnlichen Küpen findet man ferner in Dr. Lauber's Handbuch d. Zeugdrucks II. Bd. Taf. I. u. II.

Blau mit Alizarin hergestellt werden.[1]) Nach Ernst Paul[2]) soll Indazin M. von Cassella zum Überfärben von Küpenblau vorzüglich geeignet sein. Dieser Farbstoff färbt die Baumwolle, bei Zusatz von Natriumacetat, direct.

Viel häufiger als das Übersetzen, wird um an Indigo zu sparen „grundiert." Es besteht dieses, wie schon der Name andeutet darin, dass man dem Küpenblau eine billigere Farbe als Grund gibt. Es wird in diesem Fall das Zeug vor dem Einbringen in die Küpe, in einer nicht zu dunkeln Nuance von Catechu, Bistrebraun, (Manganbraun) oder einer blauen Nüance von Anilinschwarz gefärbt.[3]) Am naheliegendsten und gerathensten ist es wohl, einen ordinären Indigo zum Grundieren und eine feine Sorte von Bengal zum nachherigen Schönfärben zu nehmen; man erhält ein billigeres Blau, als das gewöhnliche und kann es mit ruhigem Gewissen als echtes Küpenblau bezeichnen, während man nach dem oben angeführten Verfahren eine mehr oder weniger zulässige Fälschung verübt.

In neuester Zeit wird auch das Diaminschwarz von Cassella zum Grundieren verwendet und soll man dabei ein Blau erhalten, das waschechter als reines Küpenblau ist.

Wo es nicht unbedingt erforderlich ist, dass die beiden Seiten eines Stoffes dieselbe Tiefe der Färbung besitzen, kann man auch auf folgende einfache Art ziemlich viel Indigo ersparen: Zwei Stücke werden mit ihren linken Seiten aneinanderliegend zusammengeheftet, auf dem Sternreifen wie gewöhnlich befestigt und gefärbt. Da die rechten Seiten frei sind, so wird auf denselben beim Färben viel mehr Indigo fixiert werden, als auf den linken, da der Zutritt der Luft nun zu den linken Seiten gehemmt ist und infolge dessen dort viel weniger Indigo niedergeschlagen wird.

---

[1]) Früher wurde die blau gefärbte Baumwolle in ein Blauholzbad, das ein wenig Alaun und Kupfervitriol enthielt, getaucht; oder zuerst in holzsaures Eisen oder ein Galläpfelbad, dann in das Blauholzbad, dem man im ersteren Falle Alaun, im letzteren essigsaures Kupfer zusetzte. Auf diese Weise ertheilte man dem Küpenblau eine röthliche, allerdings nur oberflächlich haftende Färbung.

[2]) Lehne's Färberzeitung 1891, Heft 21, pag. 363.

[3]) Auch auf folgende Weise soll man, bei der gleichen Menge von Indigo eine dunklere Färbung erhalten: Es wird mit einer durch Stärke oder Leim schwach verdickten Kupferlösung (15—20 *gr* Kupfersulfat pro Liter) imprägniert, mit Kalk fixiert, dann erst auf der Küpe gefärbt.

Um auf möglichst ökonomische Weise Küpen zu färben, ist es auch geboten, den Indigo, der sich in dem Bodensatz alter Küpen findet, zu regenerieren. Dieser besteht bei einer erschöpften Vitriolküpe nach F. C. Calvert [1]) zum größten Theil aus einer unlöslichen Verbindung von Indigotin und Eisenoxydul.

Man regeneriert daraus den Indigo durch Behandeln mit starker Salzsäure in der Kälte; oder dadurch, dass man die in eigenen Behältern gesammelten Küpensedimente mit einem billigen energischen Reductionsmittel versetzt, die klare Flüssigkeit abzieht und in einem großen Behälter der Oxydation überlässt. Nach einiger Zeit hat sich der ganze Indigo abgeschieden und am Boden angesammelt und kann nun gleich wieder zum Färben verwendet werden.

Bei einer rationell geleiteten Küpenfärberei lässt sich der Indigoverlust auf 2—3% (bezogen auf das Gewicht des ursprünglich angewandten Indigos) reducieren.

Die Zinkstaubküpe.

Diese Küpe, bei welcher die Reduction des Indigo durch Zinkstaub bei Gegenwart von Kalk oder Natronlauge bewirkt wird, wurde zuerst von Leuchs im Jahre 1845, später von Stahlschmiedt im Jahre 1866 (mit Ammoniak) vorgeschlagen und im Jahre 1867 von Cohen in Rouen patentiert.

Was die Waidküpe für die Schafwolle, das ist die Zinkküpe für die Baumwolle. Sie hat die Vitriolküpe zum großen Theil verdrängt und ist gegenwärtig die am häufigsten angewandte Küpe zum Färben der Baumwolle.

Ihre Wirkung gründet sich auf die Eigenschaft des Zinkstaub's, bei Gegenwart eines Alkalis das Wasser leicht zu zersetzen und sich mit dessen Sauerstoff zu verbinden, während der frei gewordene Wasserstoff das Indigblau zu Indigweiß reduciert, das von dem Überschuss des Alkali's sogleich gelöst wird. $Zn + 2\ H_2O = Zn\ (OH)_2 + H_2$.

Meistens wird als Alkali der Kalk angewendet, Dank seiner schon bei der Vitriolküpe besprochenen Eigenschaften. Mitunter

---

[1]) Dying and Calico Printing.

wird ein Theil desselben durch Natronlauge ersetzt, hauptsächlich weil eine solche Küpe länger benutzt werden kann.

Die relativen Gewichtsmengen der verschiedenen Ingredienzien varieren mit deren Qualität.

Auf 10 Theile Indigo nimmt man 4—6 Theile Zinkstaub, 10—50 Theile Kalk und 4000 bis 5000 Theile Wasser.

Für das Färben auf der Continueküpe muss mehr Zinkstaub (Präparat) und weniger Kalk genommen werden: Auf 10 Theile Indigo nimmt man 7—8 Theile Zinkstaub und 15—20 Theile Kalk.

Die Ingredienzien werden in den oben angegebenen Gewichtsmengen mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt[1]) und in einem Bottich, die Stamm- oder Mutterküpe genannt, „gähren" gelassen. Das sich hiebei entwickelnde Gas wird von Zeit zu Zeit angezündet. Die Dauer dieser Gährung schwankt zwischen 2—5 Tagen und ist von der Jahreszeit abhängig (im Winter dauert sie länger als im Sommer).

Es ist klar, dass hier von einer eigentlichen Gährung nicht die Rede sein kann, da eine solche bei Gegenwart von viel Kalk nicht zu Stande kommen kann; sondern es ist einfach die Reduction des Indigos durch den nascierenden Wasserstoff.

Von der Stammküpe wird eine gewisse Quantität ihres Inhaltes in eine Färbeküpe gebracht, hier mit der nöthigen Menge Wasser gut gemischt und dann ruhig stehen gelassen. Hat sich die Küpe geklärt, so kann gleich auf derselben gefärbt werden.

Jeden Tag muss die Küpe mindestens einmal aufgerührt werden, auch wenn nicht gerade auf derselben gefärbt wurde.

Auch muss sie jeden Tag, je nach Bedarf, mit Zinkstaub, Kalk und Indigo gespeist werden.

Das Aussehen einer gut stehenden Zinkküpe ist folgendes:

Sie zeigt eine reichliche Blume; die Farbe der Küpenlauge sowie die des Bodensatzes ist citronengelb; in der Küpenlauge sieht man bläulichgrüne Streifen. Verschwinden dieselben und ist die Farbe reiner gelb, so enthält die Küpe zu wenig, ist die Farbe

---

[1]) Es ist selbstverständlich, dass ein feingemahlener Indigo zur Verwendung kommt. Zu bemerken ist auch, dass der Zinkstaub, welcher sich schwer netzt, vorher gut mit Wasser angeteigt werden muss.

mehr grün, zu viel Indigo. Im ersten Falle muss Indigo, im zweiten Zinkstaub zugesetzt werden.

Das Färben geschieht gerade so, wie bei der Vitriolküpe.

Die Zinkküpe hat vor der Vitriolküpe den Vortheil, einen geringeren Bodensatz zu haben, sich leichter zu klären und schneller zu färben.

Infolge der letztgenannten Eigenschaft wird sie allerdings rascher erschöpft als eine Vitriolküpe; sorgt man jedoch für eine entsprechende Speisung, so kann sie (wegen dem geringen Bodensatz) viel länger als diese gebraucht werden.[1])

Andererseits erhält man auf der Vitriolküpe ein schöneres und auch solideres Blau, da der Indigo sich hier viel langsamer fixiert und infolge dessen besser haftet.

Die Zinkküpe ist also überall dort, wo viel gefärbt werden soll, der Vitriolküpe vorzuziehen.

Ist eine Zinkküpe zu scharf, so hat sie den Nachtheil, durch die große Menge von Wasserstoffblasen trübe zu werden.

Man hilft diesem Übelstand dadurch ab, dass man frischen Indigo in die Küpe bringt und den Bodensatz kräftig aufrührt um den überschüssigen Wasserstoff aus demselben zu entfernen.[2])

Hat man eine Küpe durch Färben ganz erschöpft, so wird die klare Lauge zum Ansetzen einer frischen Küpe benützt.

Aus einer alten Küpe kann der Indigo auf folgende Weise regeneriert werden:

Man fällt den Indigo aus der Lauge durch Zugabe von Salzsäure oder Schwefelsäure, unter gleichzeitigem Durchpressen von Luft.

Aus dem Bodensatze einer Küpe gewinnt man den Indigo, indem man demselben (dem Bodensatz) durch Behandlung mit Kalk und Zinkstaub den Indigo entzieht und diese Lösung wie oben angegeben, behandelt.

---

[1]) Eine Zinkküpe von etwa $2^1/_2$ *m* Tiefe kann bei täglichem Färben 4—6 Monate lang benützt werden.

[2]) Manche Färber setzen der Küpe ungefähr soviel als Zinkstaub, Eisenbohrspähne zu, welche infolge ihrer großen und rauhen Oberfläche mechanisch günstig für die Klärung der Küpe wirken, da sich der Wasserstoff leichter entwickelt.

Die Hydrosulfitküpe.

Diese Küpe gründet sich auf die Eigenschaft der von Schützenberger[1]) entdeckten hydrothionigen Säure mit Indigblau eine farblose, lösliche Doppelverbindung zu geben, welche schon durch die schwächsten Oxydationsmittel unter Abscheidung von Indigblau zerlegt wird. Schon Schönbein kannte dieses Product und wusste, dass es die Eigenschaft besitzt, den Indigo zu entfärben.

Schützenberger und Lalande nahmen im Jahre 1870 ein Patent auf die Bereitung von Indigoküpen mit Hilfe dieses Körpers.

Nach den Untersuchungen von Bernthsen[2]) kommt der hydrothionigen Säure die Formel $H\,SO_2$ oder $H_2S_2O_4$ zu.

Nach Groß-Renaud[3]) ist die Bereitung derselben folgende:

In ein hermetisch verschließbares Gefäß, das mit Zinkblechen gefüllt ist, gießt man bis zum Rande eine 31—32° Bé. starke Lösung von Natriumbisulfit[4]) (die stark nach schwefliger Säure riechen muss) und rührt von Zeit zu Zeit um. Die hiebei stattfindende Reaction ist in einer Stunde beendet und lässt sich dieselbe in ihrem Principe durch folgende Gleichung darstellen:



$$2\,H_2SO_3 + Zn = 2\,H\,SO_2 + Zn\,(OH)_2$$

Schweflige Säure Zink Hydrothionige Säure Zinkhydroxyd

Da jedoch in der Praxis nicht schweflige Säure sondern Natriumbisulfit verwendet wird und außerdem die gebildete hydrothionige Säure auf das Zinkhydroxyd einwirkt, so verläuft der Process etwas anders.



$$4\,Na\,HSO_3 + Zn = Na_2S_2O_4 + Zn\,SO_3 + Na_2SO_3 + 2\,H_2O.$$

Natriumbisulfit Zink Natriumhyposulfit Zinksulfit Natriumsulfit Wasser.

Statt des Zinkblechs kann auch granuliertes Zink oder Zinkstaub angewendet werden, aber das granulierte Zink hält beim Leeren des Gefäßes viel von der Flüssigkeit zurück und kann nicht leicht gewaschen werden. Der Zinkstaub ist wieder zu wechselnd in seiner Zusammensetzung und wirkt auch in Folge der feinen

---

[1]) Bull. soc. chim. vol. XII. pag. 121; XIX pag. 152; XX. pag. 145.

[2]) Ann. Chem. Ph. 208, 142, 211, 285.

[3]) Bull. soc. ind. Rouen 1874, p. 17.

[4]) Auf 1 Liter Natriumbisulfit von 31° Bé braucht man 100—125 *gr*. Zink, wovon sich während des Processes 50 *gr* lösen.

Vertheilung zu heftig ein, wodurch sich die Flüssigkeit erhitzt und ein Theil des Hyposulfits zersetzt wird.

Nach vollendeter Einwirkung und nachdem die gebildete hydrothionige Säure entfernt wurde, wird das Zink durch Waschen mit Wasser, dann mit schwach salzsäurehältigem, schließlich wieder mit reinem Wasser von den anhaftenden Salzen [1]) befreit und dann mit Wasser überschichtet, um es vor Oxydation zu bewahren.

Bei Bereitung einer frischen Partie muss wieder Zink hinzugefügt werden, weil immer ein Theil desselben in Lösung geht.

Um das so dargestellte saure Hyposulfit, welches sehr zersetzlich ist, in das stabilere neutrale Salz zu verwandeln, wird es in ein zweites Gefäß abgelassen und mit Kalkmilch versetzt. [2]) Nun wird gut durchgerührt und nach dem Absitzen des Niederschlags [3]) die klare Flüssigkeit abgezogen und der Niederschlag ausgepresst.

Die Dichte der so dargestellten Hyposulfitlösung beträgt 22 bis 23° Bé. Es ist rathsam, dieselbe sobald als möglich zu verwenden und nicht mehr, als man gerade braucht, auf einmal zu bereiten.

Soll sie jedoch einige Zeit aufbewahrt werden, so muss man sie mit Kalk alkalisch machen, wodurch sie haltbarer wird.

Es wird nun mit Hilfe des Hyposulfit's eine sehr concentrierte Lösung von Indigo bereitet, [4]) indem man folgendes Gemisch auf 70—75° C. erwärmt:

1 *kg* Indigo.
1—1·3 *kg* Kalkmilch (200 *gr* gebrannten Kalk pro Liter)
neutrales Hyposulfit von 22° Bé und zwar so viel, als man aus 8—10 *kg* Natriumbisulfit bekommen kann.

Diese Stammküpe [5]) enthält 1 *kg* Indigo in 10—15 Litern.

---

[1]) Es scheidet sich immer ein Zinknatriumsulfit in Krystallen ab.

[2]) Auf 1 Lit. Hyposulfit von 34° Bé kommen beiläufig 450 *gr*. Kalkmilch (200 *gr*. Kalk pro Liter).

[3]) Dieser besteht aus Zinkoxyd und Calciumsulfit.

[4]) P. Cavaillés erhielt ein Patent auf ein Verfahren, nach welchem Zink und Bisulfitlösung direct mit dem Indigo, dem inzwischen Kalklösung hinzugegeben wurde, gemischt werden. Es soll dies weit vortheilhafter sein, als die Hydrosulfitlösung für sich zu bereiten, weil das reducierende Agens in Gegenwart des Indigo entsteht.

[5]) Eine solche concentrierte Auflösung von Indigo kommt auch bereits im Handel vor.

Sie ist eine klare, gelblichbraune Lösung, von welcher immer eine gewisse Menge in die eigentliche Färbeküpe, welche mit Wasser von 50° C. gefüllt ist, gegeben zu werden braucht, um sogleich färben zu können, da hier kein Bodensatz wie bei den anderen Küpen vorhanden ist.

Eine Hyposulfit- ode
nannt wird, soll klar und

Ihre Färbekraft mus
zeitweilige Zugabe von V

Die Lösung von Ind
ger leicht, als jene bei d
Küpenlauge trotzdem gr
sulfit zusetzen und die K

Beim Färben auf de
sie mit der Zeit immer
Faser oder Farbe Schade
Zusatz von Salzsäure hilft diesem Übel

Da man die Hyposulfitküpe beliebig concentriert machen kann, so ist man im Stande, in viel kürzerer Zeit und mit einer geringeren Anzahl von Küpen zu färben, als dies bei jeder andern Methode der Küpenfärberei der Fall ist.

Da überdies, eine richtige Bereitung der Stammküpe vorausgesetzt, das Arbeiten auf dieser Küpe ein sehr einfaches und das Blau, welches man erhält, ein sehr schönes ist, so muss der Hydrosulfitküpe unter allen bisher besprochenen Küpen der erste Platz eingeräumt werden.

Dessenungeachtet ist ihre praktische Bedeutung bis heutigen Tages eine äußerst geringe, was wohl nur durch die vielleicht etwas höheren Kosten und die Nichtvertrautheit der Färber mit ihrer Handhabung zu erklären ist.

Die gemischte Indophenol-Indigoküpe.[1]

Das von H. Köchlin und O. N. Witt entdeckte Indophenolblau hat mit dem Indigo die Eigenschaft der leichten Reducierbarkeit und ebenso leichten Oxydierbarkeit gemein und kann daher mit demselben wie mit Indigo küpengefärbt werden.

---

[1]) Nölting, Chem. Ztg. 1889, pag. 192 und 725.

Die diesbezüglichen Versuche ergaben jedoch kein befriedigendes Resultat. Als Zusatz zur Indigoküpe hingegen, soll das Indophenolblau sehr empfehlenswert sein.

Im Großen bewährt sich folgendes, von Durand, Huguenin & Co. empfohlenes Verfahren:

20 *kg* fester Indigo mit 66 Lit. Wasser zu einem Brei angerührt [1])

6·6 *kg* Indophenolblau

9·6 *kg* Natriumbisulfit von 39—40° Bé.

13·2 *kg* Zinnsalz

16·1 *kg* Zinkstaub

660 Lit. Wasser.

Dieses Gemisch wird 1 Stunde lang gut gerührt, dann mit 52 Lit. Natronlauge von 38° Bé versetzt, nochmals tüchtig verrührt und nun bis zum nächsten Tag ruhig stehen gelassen.

Diese concentrierte Küpe wird in die Färbeküpe, welche 5500 Lit. Wasser und 340 Lit. Hyposulfitlösung [2]) enthält gegossen, tüchtig umgerührt und so gefärbt, dass der Stoff 2 Min. in der Küpe und hierauf 4 Min. lang außerhalb derselben gelassen wird.

Die Küpe soll immer auf der gleichen Stärke erhalten werden, was man so erreicht, dass man von Zeit zu Zeit durch ein Trichterrohr concentrierte Küpe einfließen lässt. Auch soll immer am Abend etwas Hyposulfitlösung zugesetzt werden.

Wollenes Material wird warm, Baumwolle kalt gefärbt.

Nach dem Färben ist es zur vollständigen Fixation des Indophenolblau's gut, durch ein kaltes Bad von doppeltchromsaurem Kali (2·5 – 3%) zu nehmen. Das sogenannte Absäuern muss wegfallen, weil das Indophenolblau gegen Säuren empfindlich ist.

Ein auf dieser Küpe erzeugtes Blau kann auch wie gewöhnliches Indigoblau geätzt werden, nur muss man einen concentrierteren Chromätzpapp anwenden.

---

[1]) Nach Köchlin soll es am besten sein, den Indigo mit dem Indophenolblau zusammen zu reiben.

[2]) Die Hyposulfitlösung soll so dargestellt werden: Langsames Eintragen von 160 *gr* Zinkstaub und 200 *gr* Zinnchlorür in 1 Lit. Bisulfitlösung von 39—40° Bé und 4 Liter Wasser; gut umrühren, Verdünnen mit Wasser und Hinzufügen von 640 cc Natronlauge von 38° Bé.

Diese Indophenolindigoküpen geben fast keinen Bodensatz, so dass auf denselben ununterbrochen und sehr lange gearbeitet werden kann. Die Ausfärbungen sollen regelmäßiger, lebhafter und etwas violetter als jene sein, die man auf einer reinen Indigoküpe erhält.

Ein weiterer Vortheil dieser Küpe ist der, dass auch „todte" Baumwolle darin gefärbt wird. Hervorgehoben muss ferner werden, dass aufgesetzte Farbholzlacke fester gebunden werden und die Färbungen daher waschechter und auch lebhafter werden.

Nach anderen Beobachtungen [1]) sollen die in der Indophenolindigoküpe erhaltenen Färbungen beim Waschen und gegen Licht nicht so widerstandsfähig wie reines Küpenblau sein.

Der größte Vortheil dieser Küpe ist jedenfalls der, dass sie billiger als eine gewöhnliche Indigoküpe ist. Es können 100 *kg* Indigo durch 55 *kg* Indigo und 18—19 *kg* Indophenolblau ersetzt werden, was nach den gegenwärtigen Preisen dieser Farbstoffe einer Ersparnis von 25% gleichkommt.[2]) Es darf jedoch nicht verschwiegen werden, dass die Ansichten der Praktiker, was die Vortheile der gemischten Indigo-Indophenolküpe anbelangt, sehr auseinandergehen.

Das Färben mit Indigcarmin.

Dieser Farbstoff ist das Product der Einwirkung von concentrierter Schwefelsäure auf Indigo und wurde früher in großem Maße in der sogenannten Sächsischblaufärberei verwendet. Es wurde hiebei folgendermaßen verfahren: Man ließ Wolle in einer Lösung von schwefelsaurem Indigo etwa einen Tag lang liegen, nahm sie dann heraus und kochte sie mit einer alkalischen Flüssigkeit; die so erhaltene Farbstofflösung die „Bläue" oder „abgezogenes Sächsischblau" genannt, wurde nun zum Färben von Wolle und Seide verwendet.

---

[1]) Kertész. Chem. Ztg. 1889 Sonderabdr.

[2]) 1 *kg* guter Javaindigo kostet 14 Mrk. 1 *kg* Indophenolblau 10 Mrk. Ein Stück (zu 100 *m*), welches mit Indigo allein gefärbt 5·7 Mrk. kostet, kommt bei Anwendung des obigen Gemisches von Indigo und Indophenolblau auf bloß 4·7 Mrk. zu stehen. Lässt man beim Färben das nicht unbedingt nothwendige Zinnchlorür weg, so werden die Kosten noch geringer.

Gegenwärtig wird das Natriumsalz der Indigblaudisulfosäure in Form einer Paste als Indigcarmin in den Handel gesetzt.

Der Farbstoffgehalt derselben ist sehr schwankend und beträgt im Mittel 10—15%.

Als selbstständige Farbe wird Indigcarmin nur mehr und zwar in sehr beschränktem Maße im Woll- und Seidendruck angewendet.

Noch immer ziemlich häufig ist jedoch seine Verwendung zum Nüancieren und zur Erzeugung einiger weniger Specialitäten auf Wolle. So werden grüne Militärtuche und das sogenannte Billardgrün, wohl nicht so häufig wie früher, aber immerhin noch mit Hilfe von Indigcarmin erzeugt. Auch ein helles Blau auf Wolle, von den Färbern Sutmavi genannt, wird mit Hilfe von Indigcarmin (zusammen mit Blauholz und Alaun und Weinstein als Beize) gefärbt.

Zum großen Theil ist er jedoch durch Säuregrün und Säureviolett mit einander gemischt und durch das Patentblau der Farbwerke Höchst verdrängt worden.

Indigcarmin erzeugt viel lebhaftere Farben als Küpenblau, die aber bei weitem nicht so echt gegen das Licht, oder gegen Seife und Alkalien sind.

Zu Baumwolle hat Indigcarmin gar keine Verwandschaft und kann daher zum Färben derselben nicht benutzt werden; zuweilen wird er aber in der Baumwollbleiche zum Schönen verwendet.

Die Wolle muss mit Indigcarmin stets in einem sauren Bad gefärbt werden. Wenn man also nicht direct mit einer schwefelsauren Lösung von Indigo, sondern mit Indigcarmin, dem Natriumsalz der Disulfosäure färbt, so muss dem Farbbade 5—10% Schwefelsäure (66° Bé) zugefügt werden. Meist setzt man dem Farbbad auch Alaun (5%) zu.

Man geht bei 40—50° C. ein, steigert die Temperatur des Bades im Laufe einer halben Stunde bis zum Siedepunkt und färbt noch eine halbe Stunde bei dieser Temperatur. Färbt man bei 70—80° C. so erhält man zwar ein reineres Blau, aber die Färbungen werden leicht ungleichmäßig. Durch Kochen wird dieser Übelstand beseitigt, die Nuance fällt jedoch merklich grüner aus. Ein längeres Kochen ist jedenfalls zu vermeiden. Bei dem Färben

eines sogenannten Egalisierungsgrün,[1]) das also genau nach Muster ausfallen soll, muss die Nuance etwas grüner gehalten werden, weil die Farbe beim Trocknen schwach gelblich wird.[2])

Seide wird mit Indigcarmin in einem mit Schwefelsäure angesäuertem Bade, bei einer Temperatur von 40—50° C. gefärbt. Soll Indigcarmin mit andern Beizen-Farbstoffen combiniert werden, so muss die Seide mit Alaun vorgebeizt werden und erfolgt meist noch ein Zusatz von Alaun zum Farbbad.

[1]) Dieses wird meist mit Indigcarmin, Gelbholz und Alaun in einem Bade erzeugt.

[2]) Zur Beseitigung dieses gelben Stiches kann man auch nach dem Waschen durch ein ganz schwach mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser ziehen. Dann trocknet man, ohne weiteres Waschen.

Der Indigo im Kattundruck.

Die Rolle, welche der Indigo in den Kattundruckereien spielt, ist eine zweifache: Er wird entweder als Druckfarbe angewendet, an erzeugt auf indigblau gefärbten Stoffen weiße, oder fär- Muster mit Hilfe des Aetz-, Reservage- und Pappdruckes.

Es zerfällt dieses Capitel somit in zwei Theile: 1. Das Drucken ..... Indigo, 2. der Aetz-Reservage- und Pappdruck auf Indigblau.

1. Das Drucken mit Indigo.

Wie der Kattundruck im Allgemeinen viel später als die Färberei entstanden ist und sich erst aus dieser entwickelt hat, so ist auch das Drucken mit Indigo von jüngerem Datum als die Küpenfärberei und hat seine Entstehung dieser letzteren zu verdanken.

Um den Indigo als Druckfarbe auf einem Stoff befestigen zu können, musste man vor allem ein Lösungsmittel für denselben suchen. Dieses fand man nun in den Substanzen, die zum Ansetzen einer Indigoküpe gebraucht werden.

So entstand das im Anfang des 18. Jahrhunderts eingeführte Pinselblau oder Schilderblau, welches nichts anderes als eine concentrirte Oppermentküpe war; das heißt, eine Auflösung von Indigo in Schwefelarsen und Alkalilauge, welche zum Zwecke der Druckerei entsprechend mit Gummi verdickt wurde. Wie schon der Name andeutet, wurde diese Farbe mit Hilfe eines Pinsels auf den Stoff gebracht. [1])

---

[1]) Persoz hat noch dieses Blau fabricieren gesehen. Nach seiner Beschreibung werden die Muster mit geschälten Weidentrieben, die man an einem Ende mit Hilfe von Kieselsteinen zerquetscht hatte, auf den Stoff gemalt. Da die Farbe

Die Entwicklung der Farbe, d. i. die Oxydation des Indigweiß zu Indigblau, wurde durch Einhängen der bedruckten Gewebe in Flusswasser bewirkt.

Im Anfang der neunziger Jahre des vorigen Jahrhunderts kam von England ein neues Verfahren unter dem Namen Fayenceblaudruck auf den Continent, das sich auf die Reducierbarkeit des Indigo durch Eisenvitriol und Kalk gründete.

Das Fayenceblau [2]) war also eine den Verhältnissen des Kattundruckes angepasste Vitriolküpe.

Es hatte seinerzeit einen großen Erfolg (besonders für Möbelcattune) und wurde auch mit weißem Reservagepapp combiniert.

Doch wurde diese Fabrication, als zu heikel, sehr bald aufgegeben.

Eine dritte Methode mit Indigo zu drucken, die sich viel länger als die beiden ersten zu behaupten wusste, war das sogenannte Solidblauverfahren, welches im Jahre 1826, von England aus, auf den Continent kam.

Der Ursprung des Solidblaues ist im Pinselblau zu suchen.

Es wurde der Indigo mit Hilfe von frisch gefälltem Zinnoxydulhydrat, Zucker und Alkalilauge zu Indigweiß reduciert, dieses mit Gummi verdickt aufgedruckt und die Farbe durch Waschen der bedruckten Waare in Wasser zur Entwicklung gebracht. [3])

Später wurde dieses Verfahren dahin modificiert, dass man den Indigo durch Kochen mit Zinnoxydulhydrat und Alkalilauge vorerst in Lösung brachte und diese Lösung mit Zinnsalz oder Weinstein fällte. Der entstandene Niederschlag wurde mit Zinnsalz, Syrup und Gummiwasser vermischt, aufgedruckt, durch ein Kalkbad genommen und dann behufs Oxydation in den Fluss ge-

---

des Pinselblaues durch Oxydation an der Luft eine „Blume" bekommt, so kann sie mit Walzen nicht gedruckt werden, weil selbe die Gravüre verlegt; um aber dennoch mit Walzen drucken zu können, druckten Thomas & Hoyle in Manchester in einer Atmosphäre von Leuchtgas.

[2]) Ein Fayencegrün erhielt man durch Zusatz von Alaun und schwefelsaurem Zinn zur Druckfarbe und späterem Ausfärben in Wau.

[3]) Durch Zusatz eines Bleisalzes zur Druckfarbe und späterem Ausfärben in einem Bade von doppeltchromsaurem Kali erhielt man das früher so beliebte Solidgrün.

hangen. Schließlich folgte dann noch ein Säure-, Seifen- und Chlorbad.

Auf diese Weise konnte man jedoch nur ein lichtes Blau erzeugen. Wollte man ein dunkles Blau haben, so wurde der Druckfarbe ein Eisensalz zugesetzt und die Waare nach der Entwicklung der Farbe durch Einhängen in Flusswasser, in einer schwefelsauren Lösung von Blutlaugensalz behandelt. [1])

Eine spätere Vorschrift für Solidblau besteht in folgendem: Indigo wird mit Eisenvitriol und Kalk reduciert, die Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure gefällt, der Niederschlag mit Gummi, Dextrin oder gebrannter Stärke verdickt und aufgedruckt. [2])

Nach Jeanmaire [3]) soll man die Baumwolle vor dem Aufdrucken des Solidblau's mit Glycerin imprägnieren. (Siehe auch weiter unten.)

Endlich ist auch in neuerer Zeit eine Modification dieses alten Verfahrens von Zürcher und Jeanmaire vorgeschlagen worden. [4])

Nach diesen wird der Indigo mit Zinnoxydulhydrat und einem Alkalicarbonat aufgedruckt und die Reduction durch Dämpfen herbeigeführt. Dieses Verfahren leidet an dem Übelstande, dass das Reductionsmittel beim Dämpfen vorschnell oxydiert wird.

…fahren für das Drucken mit Indigo sind von … Lalande und von Prud'homme publiciert worden. … & Lalande schlugen vor, das wirksame Princip …oschwefligsäure Natron, zur Bereitung einer … benützen. [5])

…e hat zwar den Vortheil, dass sie mit mehreren … Anilinschwarz, Chamois, Catechu etc. combiniert …och stellt sich ihrer Anwendung die rasche Selbst-…, der sie unterworfen ist, entgegen.

Prud'homme schlug im Jahre 1877 vor, [6]) die Eigenschaft des Glycerins, den Indigo in Gegenwart von Natronlauge beim Kochen

---

[1]) Nähere Details siehe Dingler Polyt. Journ. 1847, 104, 258, 1858, 150, 318 1861, 161, 282.

[2]) Nähere Angaben siehe Dingler Polyt. Journ. 1875, 215, 79.

[3]) Dingler Polyt. Journ. 1875, 215, 81.

[4]) Bulletin de Mulhouse 1876, pg. 189.

[5]) Bull. soc. chim. de Paris, XX, p, 7, Dingler, Polyt. Journ. 1878, 209, p. 446.

[6]) Bulletin de Mulhouse 1877, pag. 585. Dingler, Polyt. Journ 1878, 229, 546.

zu reducieren,[1]) zur Herstellung eines Dampfindigblaus zu benützen.

Nach Prud'homme druckt man ein Gemenge von Indigo, Glycerin, Soda (cryst.), teigförmigen Zinnoxydulhydrat und Senegalgummi; nach dem Druck wird gedämpft.

Dieses Verfahren gelingt nur im Kleinen und auch da erhält man nur ein mattes Graublau.

Von allen bisher beschriebenen Methoden hat sich das Solidblauverfahren am längsten gehalten. Doch hafteten auch diesem große Mängel an, unter andern der, dass man nach demselben kein gutes Dunkelblau erzeugen konnte. Eine Zeitlang gab man daher das Drucken mit Indigoblau ganz auf. Handelte es sich darum, ein dunkles Druckblau zu erzeugen, so nahm man seine Zuflucht zu den Anilinfarben (Methylenblau, Indophenolblau etc.).

Als die Synthese des Indigblau's aus Zimmtsäure von Baeyer durchgeführt wurde und bald darauf die Badische Anilin- und Sodafabrik ein Verfahren publicierte, nach welchem es möglich war, die letzte Phase dieser Synthese, die Umwandlung der Propiolsäure in Indigblau auf der Faser selbst durchzuführen, glaubte man allgemein, dass nun die Frage des Indigodruckes gelöst sei.

Die zu diesem Zwecke dargestellte Propiolsäure wurde daher nicht in der Fabrik selbst in Indigblau überführt, sondern als Solche den Druckereien geliefert.

Beim Drucke mit dieser erhält man thatsächlich ein Blau, das besonders für zarte Muster sehr geeignet schien. Doch stellten sich sehr bald gewisse Nachtheile heraus, welche den Verbrauch desselben ziemlich rasch einschränkten und ist gegenwärtig der Druck mit Propiolsäure vollständig aufgegeben worden.

Das Drucken mit künstlichem Indigo.[2])

Die Propiolsäure wurde als gelbliche Paste von 25 % Trockengehalt in den Handel gesetzt. Ein schwaches Reductionsmittel

---

[1]) Die Reduction beruht darauf, dass das Glycerin durch die Natronlauge unter Freiwerden von Wasserstoff in essigsaures und ameisensaures Natron überführt wird: $C_3H_8O_3 + 2\ NaOH = C_2H_3NaO_2 + CHO_2Na + H_4 + H_2O$.

[2]) Siehe auch H. Schmidt, Bulletin de Rouen 1881, pag. 325, ferner Costobadie. ibid. 1884, pag. 757.

in alkalischer Lösung genügt, um bei einer Temperatur von 31 ° R. das Blau gut fixiert auf dem Gewebe entstehen zu lassen.

Als das beste Reductionsmittel erwies sich das xanthogensaure Natron, hauptsächlich weil es schon bei niederer Temperatur wirkt. [1])

Die ursprüngliche, von der Badischen Anilin- und Sodafabrik gegebene Vorschrift für die Herstellung der Druckfarbe ist:

40 *gr* Propiolsäure in Teigform;

10 *gr* Borax, fein gepulvert (soviel, um das neutrale Salz der Propiolsäure zu bilden);

70 *gr* Stärkeverdickung;

15 *gr* xanthogensaures Natron.

Soll die Farbe coupiert werden, so muss die hiezu dienende Verdickung 100 *gr* xanthogensaures Natron pro Liter enthalten. Statt Stärke kann als Verdickungsmittel auch Traganth, nicht aber Senegalgummi oder gebrannte Stärke, welche die Farbe schwächen, genommen werden.

Es kann ferner ohne großen Nachtheil der Borax durch die äquivalente Menge von kohlensaurem oder essigsaurem Natron ersetzt werden.

Diese Farbe hat den großen Nachtheil, dass sie besonders im Sommer, schon nach wenigen Stunden geschwächt wird. Es ist
farbe anzusetzen und dieser erst
luctionsmittel zuzusetzen.

Druckfarbe

5 Liter Stammfarbe

500 *gr* xanthogensaures Natron

säureteig (20 %)

lotzt die zu bedruckende Waare mit 100—300 *gr*
atron pro Liter und druckt darauf die Stamm-

Will man eine Pflatschfarbe haben, so werden 4 Liter der Druckfarbe mit 12 Liter Stärkepasta verdünnt.

---

[1]) Bei seiner Zersetzung entstehen Kohlensäure, Alcohol und Schwefelwasserstoff; die zwei letzteren sind es, welche reducierend wirken.

Nach dem Druck wird getrocknet und die Farbe in trockener Hänge zur vollständigen Entwicklung gebracht, was bei einer Temperatur von 25° R. etwa 12 Stunden dauert, während in kalter Hänge die Entwicklung erst in 48 Stunden vollendet ist.[1]) Dann wird gewaschen und bei Vermeidung höherer Temperaturen (etwa 30—40° R.) geseift.

Da der Waare ein unangenehmer mercaptanähnlicher Geruch (vom xanthogensauren Natron herrührend) anhaftet, so muss zur Entfernung desselben entweder durch den Anilinschwarzfixationsapparat von Mather & Platt passiert werden, oder man kocht die Stücke mit 10 *gr* Soda (cryst.) pro Liter. Trotz alledem gelingt es nicht, den genannten Geruch vollständig zu entfernen, ein Umstand, der sehr viel dazu beigetragen hat, dass das Drucken mit Propiolsäure aufgegeben worden ist.

Als ein gutes Ersatzmittel für das xanthogensaure Natron ist unter andern der Sulfoharnstoff vorgeschlagen worden; dieser besitzt zwar keinen schlechten Geruch, ist aber für diesen Zweck zu theuer.

Dieses, auf die oben beschriebene Weise mit Propiolsäure erhaltene Blau, ist lebhafter als jenes mit natürlichem Indigo erzeugte und widersteht auch besser dem Reiben und dem Seifen. Auch lässt es sich leicht mit Oxydationsfarben combinieren.

Will man es zusammen mit Dampffarben drucken, so muss man zuerst das Blau vollständig entwickeln und erst dann die andern Farben fixieren.

Soll es als Reserve unter Anilinschwarz dienen, so wird der Druckfarbe noch 100 *gr* xanthogensaures Natron pro Liter zugesetzt.

Auch zur Erzeugung von andern Reservageartikeln kann es Verwendung finden.

Die Hauptnachtheile des Propiolblau sind: 1. der unangenehme Geruch der damit bedruckten Gewebe, 2. die große Sorgfalt, die seine Behandlung erheischt, 3. der hohe Preis[2]) desselben.

---

[1]) Je mehr xanthogensaures Natron die Druckfarbe enthält, desto schneller ist die Entwicklung des Blau.

[2]) Für helle Töne ist die Farbe nicht zu theuer.

Sehr bald nach der Einführung des Druckes mit Propiolsäure ist ein Verfahren bekannt worden, nach welchem es möglich ist, mit natürlichem Indigo ein sehr gutes Druckblau in beliebiger Tiefe zu erzeugen.

Es ist dies der sogenannte Glucoseprocess, oder das Schlieper-Baum'sche Verfahren.[1])

Der Ursprung dieses Verfahrens ist in der Reductionsmethode von Fritzsche (siehe pg. 127) zu suchen, welche auch schon im Jahre 1863 von J. Leese praktisch zum Drucken mit Indigo verwendet wurde.

Der Glucoseprocess ist detailliert zuerst im Jahre 1883 in der Färberei-Musterzeitung von Weigel (pg. 193) von Schlieper und Baum, später noch ausführlicher von R. Bourcart im Journal der Soc. of Chem. Industrie beschrieben worden.[2])

Es wird bei diesem Verfahren die Reduction des Indigo durch Glucose und Natronlauge, unter Mitwirkung von Wasserdampf, bewerkstelligt. Das entstandene Indigweiß verbindet sich infolge seiner Affinität zur Cellulose mit der Faser und wird durch die nachfolgende Oxydation in Blau übergeführt.

Buchstäbliche Erfüllung der Vorschriften ist hier eine unerlässliche Bedingung des Gelingens.

Damit der Reductionsprocess nicht schon in der Druckfarbe stattfinde, bringt man die denselben bewirkenden Substanzen erst auf dem Gewebe selbst mit einander und dem Indigo in Berührung. Dies erreicht man dadurch, dass man das Gewebe vorerst mit Traubenzucker imprägniert und dann die alkalische Farbe aufdruckt. Diese letztere muss außerordentlich dick sein, damit sie nicht ins Gewebe eindringt, was eine Mischung des Indigo mit dem Traubenzucker und mithin auch eine vorzeitige Reduction des Ersteren zur Folge hätte. Es müssen also der Traubenzucker und die alkalische Druckfarbe über einander zu liegen kommen.

---

[1]) Schon früher ist von Jul. Ribbert ein Glucoseprocess patentiert worden (Patent vom 14. December 1881), doch kann man demselben schwer die Priorität der Entdeckung zuschreiben, weil Schlieper und Baum schon vor der Publication ihres Verfahrens jahrelang darnach gearbeitet hatten.

[2]) Bulletin de Mulhouse 1883, pg. 585. Dingler, 1883, 250, 378. Färberei-musterzeitung 1884 pg. 142 etc.

Das Imprägnieren mit Traubenzucker. Man bereitet sich eine heiße Lösung von Traubenzucker von 7·5—8 ° Bé. (250 *gr* pro Liter) und lässt das Gewebe behufs gleichmäßiger Imprägnierung öfter hindurch laufen (auf einer Foulardier- oder Klotzmaschine). Dann wird auf Cylindern sorgfältig getrocknet und aufgerollt. Wird das Gewebe nicht sogleich bedruckt, so muss unmittelbar vor dem Drucken nochmals getrocknet werden, weil dasselbe durch die Hygroskopicität des Traubenzuckers sehr leicht feucht wird.

Bereitung der Druckfarbe. Man macht sich zuerst eine Stammfarbe, welche folgendermaßen zusammengesetzt sein soll:

Stammfarbe.

25 *kg* Indigo (70 %ig, am besten feiner Java I.)
100 Liter Wasser
67 *kg* Natronlauge 37·5 ° Bé.
58·53 *kg* Aetznatron (fest) 90 %ig
3·75 Liter Wasser.

Zur Bereitung dieser Stammfarbe verfährt man wie folgt:

Nachdem man die vorgeschriebene Menge Indigo mit 50—70 Theilen Wasser auf das Feinste zerrieben hat (was etwa 2 Tage dauert) wird soviel Wasser zugesetzt, als in der obigen Vorschrift angegeben ist.[1]) Das Ganze kommt in ein eisernes Gefäß und wird hier mit dem Ätznatron unter Umrühren mit einem Eisenspatel vermischt; so zwar, dass man das gelöste Ätznatron auf einmal, das feste allmählich, in nicht zu großen Stücken, hinzufügt.

Eine Erwärmung der Masse über 40 ° C. ist zu vermeiden.

Diese Stammlösung wird unter hydraulischem Verschluss aufbewahrt.

Die eigentliche Druckfarbe ist folgendermaßen zusammengesetzt:

3000 *gr* hellgeröstete Stärke
1500 *gr* Maisstärke
3750 *gr* Wasser
19000 *gr* Natronlauge von 38° Bé.
27000 *gr* Stammfarbe.[2])

[1]) Damit kein Indigo verloren geht, wird mit einem Theil dieses Wassers die Mühle ausgespült.

[2]) Mit 18 *kg* Stammfarbe erhält man ein ziemlich dunkles Blau; mit 33 *kg* ist es fast schwarz.

Zur Bereitung derselben mischt man die hellgebrannte Stärke und die Maisstärke mit Wasser in dem oben angegebenen Gewichtsverhältnis und setzt die Natronlauge halbliterweise zu, wobei mit einem Holzlöffel gerührt wird. Nun wird die Stammfarbe portionenweise hinzugefügt.

Dieses Mischen soll so allmählich geschehen, dass man circa 2 Stunden dazu benöthigt.

Das Ganze wird nun im Wasserbad auf 56° R. unter gutem Umrühren erwärmt, dann rasch abgekühlt, mit Druck passiert und in einem Gefäß mit hydraulischem Verschluss aufbewahrt.

Das Drucken. Vor dem Gebrauch wird die Farbe schwach
[illegible] mit Hilfe eines Spatels tüchtig durchgearbeitet. In
-uwarmen Zustand wird sie aufgedruckt und soll sie hiebei
'errührt werden.

nmittelbar nach dem Drucken muss das Gewebe bei einer
[illegible] nicht überschreitenden Temperatur getrocknet werden. Dies
großer Sorgfalt zu geschehen und ist jede Berührung des
nit heißen Platten oder Cylindern zu vermeiden. Das
oll nach dem Trocknen noch schwach feucht sein,[1] weil
zu starkes Trocknen oder Erhitzen die Farbe abgeschwächt

isch wird dies folgendermaßen bewerkstelligt: Das be-
[illegible]k läuft längs einer warmen Dampfplatte, die bis zur
)ruckraumes reicht und zwar so, dass es einige Zoll
uckwalze sein Drucktuch verlässt, welches hinter der
lurch heiße Platten getrocknet wird.

ıas bedruckte Stück die Decke erreicht, so tritt es in
ıachbarten Raum über, wo in einem, in drei Abtheilungen
getheilten Kasten[3]) die weitere Trocknung mit 60° R. warmer Luft[4]) erfolgt. In diesem Kasten circuliert das Stück von einer Abtheilung zur andern so lange, bis es beim Anfühlen den gewünschten Grad der Trockenheit erlangt hat.

---

[1]) Dies gilt nur für Blau allein; für Blau auf Türkischroth muss das Gewebe fast vollständig trocken sein.

[2]) Durch die zerstörende Einwirkung des Ätznatrons auf den Indigo.

[3]) Dieser soll etwas breiter als das Stück und circa 8 *m* lang sein.

[4]) Diese wird mit Hilfe eines Warmluftgebläses (Root's Maschine) eingeblasen.

Das Dämpfen. Dieses muss unmittelbar nach dem Drucken und Trocknen erfolgen.

Das Gewebe muss kalt sein, denn ist es warm, so condensiert sich auf demselben nicht genug Wasserdampf.

Der Dämpfapparat[1]) ist mit Glaswänden umschlossen, um jeden Luftzug abzuhalten. Der Dampf muss vollkommen trocken und sauerstofffrei sein. Es ist daher der Dämpfapparat so zu construieren, dass jede Condensation des Dampfes hintangehalten wird.

Das bedruckte Stück circuliert in auf und absteigender Linie den Dämpfkasten und verlässt ihn nach 15—20 Secunden.

Durch die Einwirkung des Dampfes erfolgt die Reduction des Indigos zu Indigweiß.

Nach dem Dämpfen soll die bedruckte Waare braun aussehen und einen olivenfarbigen Schein zeigen; ist sie gelb, so rührt dies von einem zu starken Trocknen vor dem Dämpfen her und erhält man dann nur ein lichtes Blau.

Nach dem Dämpfen muss durch Waschen mit viel Wasser die Natronlauge so schnell wie möglich entfernt werden, weil sonst die Farbe fließt.

Die Stücke passieren in 2 Min. ein Kuhmistbad, dann mehrere Rollständer mit Wasser. Behufs Durchlüftung (Oxydation) lässt man sie dann über Stabtrommeln laufen, wäscht hernach auf der Waschmaschine und trocknet auf Trommeln.

Zur Avivierung der Farbe empfiehlt es sich, die Stücke noch in einem Bade von 0·5 Liter Natronlauge von 30° Bé pro Liter Wasser kochend zu behandeln.

Wie aus der obigen Beschreibung des Schlieper-Baum'schen Verfahrens leicht zu entnehmen ist, zeichnet sich dasselbe nicht gerade durch große Einfachheit aus und sind nur bei großer Sorgfalt Misserfolge zu vermeiden. Dessenungeachtet ist es besonders für den vor mehreren Jahren so beliebten Rothblauartikel (Blau auf Türkischroth) sehr viel verwendet worden.

Im Leinendruck wird es ebenfalls, besonders in England verwendet.

[1]) Skizzen dieses Apparates, sowie auch der Anderen, welche beim Schlieper-Baum'schen Verfahren angewendet werden, findet man in Dr. Lauber's Handbuch des Zeugdrucks, II. Bd., Taf. III und IV.

ιeses Blau ist gefällter Schwefel mit

vird dem Schwefel ein Cadmiumsalz

man eine Reihe von blauen Farbstoffen
.t, wodurch die Anwendung des Indigblau's
ιd eingeschränkt worden ist.

eservage- und Pappdruck auf Indigblau.

ur Erzeugung von weißen, oder farbigen Zeich-
…blauem Grunde.

…eservagedruck, als die älteste Methode, soll zuerst besprochen werden.

Der Reservagedruck. Die älteste Art desselben ist der Wachsdruck. Er stammt aus Indien, demselben Lande, in welchem wir auch den Ursprung der Küpenfärberei zu suchen haben.

Man erzeugte weiße Figuren auf blauem Grunde, indem man auf den Stoff bestimmte Zeichnungen mit Hilfe von geschmolzenem Wachs aufbrachte und dann auf der Küpe färbte. Nach Entfernung des Wachses, zeigten jene Stellen, welche davon bedeckt waren, eine mehr oder weniger rein weiße Farbe, während der übrige Theil des Stoffes blau gefärbt war.

Die Franzosen, welche in Indien ausgedehnten Colonialbesitz hatten, brachten diese Art des Druckes nach Europa, woselbst der damit hergestellte weißblaue Leinenartikel alsbald unter dem Namen Porcellandruck allgemeine Verbreitung fand.

Obschon dieses Verfahren sehr primitiv und zur Erzeugung von feinen Mustern, oder gar zur Massenproduction ungeeignet ist, so liegt doch in demselben die Entdeckung des Principes, auf welchem heute noch der Reservagedruck beruht.

Gegenwärtig bedient man sich compliciert zusammengesetzter Gemische, welche auf weißen Stoff aufgedruckt, das Angehen des Indigo an jenen Stellen verhindern sollen.

Die Wirkung der hiezu verwendeten Substanzen ist theils eine mechanisch reservierende (gebrannte Stärke, Mehl, Chinaclay, Gummi, Bleisulfat, Wachs, Talg etc.), theils eine chemische (meist Kupfersalze, die oxydierend wirken und dadurch das Eindringen des Indigweiß an jenen Stellen, die reserviert werden sollen, verhindern).

Solche Mischungen führen den Namen Schutzpapp und ist deren qualitative und quantitative Zusammensetzung so vielfältig, dass von einer Wiedergabe derselben hier abgesehen und auf Handbücher des Kattundruck's verwiesen werden muss.

Für das Drucken von Reservagen soll das zu bedruckende Zeug stark cylindriert werden, damit die Reserve nicht tief in dasselbe eindringt, sondern mehr oberflächlich zu liegen kommt. Damit während des Färbens auf der Küpe kein Fließen der Reserve eintrete, ist es rathsam auf einer concentrierteren Küpe zu färben und beim ersten Eingehen in dieselbe dem Rahmen, auf welchem der Stoff befestigt ist, eine leichte Erschütterung zu geben.

Außer den weißen, druckt man auch gelbe und orange Reserven.

Die erste gelbe Reserve ist im Jahre 1826 von Walter Crum vorgeschlagen worden. Sie sollte als echter Ersatz für den halbecht mit Wau gefärbten Gelbblauartikel dienen.

Man druckte nach diesem Verfahren eine Farbe, die Blei- und Kupfersalze enthielt und brachte dann das Gewebe in die Küpe.

Durch den Kalk dieser letzteren wurde Bleioxyd auf der Faser fixiert, welches durch eine Passage in doppeltchromsaurem Kali in Chromgelb verwandelt wurde. Um das Blau, welches sich trotz der Reserve auf dem Gelb fixiert hatte, zu entfernen, ließ man die Stücke durch schwach mit Salzsäure angesäuertes Wasser gehen.[1]) Wollte man das Gelb in Orange verwandeln, so wurde noch in einem Kalkbad kochend behandelt.[2])

Mercer modificierte dieses Verfahren dahin, dass er dieselbe Reserve auf Lichtblau (statt auf Weiß) druckte und dann auf der Küpe dunkelblau färbte; da man wie früher durch Salzsäure passierte, so wurde diese zur Ätze auf Lichtblau.

Dem Principe nach werden die Reservagefarben auch heute noch so erzeugt.

Die Substanzen, die zum Ansetzen der Farben genommen werden sind: Bleiglätte, salpetersaures, essigsaures, schwefelsaures Blei, salpetersaures und essigsaures Kupfer, schwefelsaures Zink etc.

---

[1]) Durch die Einwirkung der Salzsäure auf das Gelb (chromsaures Blei) wird Chromsäure frei, welche das Blau zerstört.

[2]) Durch diese Behandlung wird das neutrale chromsaure Blei in ein basisches Salz, welches orange gefärbt ist, verwandelt.

Als Verdickungsmittel nimmt man Mehl, geröstete Stärke, Senegalgummi etc.

Da diese Farben meist sehr viel Salze gelöst enthalten, so werden sie oft, um ein Auskrystallisiren derselben zu verhindern, warm gedruckt. Man bereitet sie zu diesem Zwecke unmittelbar vor ihrer Verwendung und benutzt ein Châssis, [1]) das mit einem doppelten Boden zum Heizen versehen ist. Auf dem Continent und insbesondere in Österreich-Ungarn und Russland, in welchen Ländern sich das Hauptfeld dieses Artikels befindet, wird derselbe mit der Form und der Perrotine hergestellt; Reserven mit der Rouleaudruckmaschine zu fabricieren (wie es in England geschieht) bietet Schwierigkeiten, da chemische Reserven die Rackeln angreifen und die mechanischen sich in die Gravüre festsetzen und die Rackeln abstumpfen.

Nach dem Druck folgt ein Kalkbad, um Bleioxyd auf der Faser niederzuschlagen; dann wird auf der Küpe blau gefärbt, durch verdünnte Schwefelsäure passiert, schließlich gewaschen und chromiert und speciell für Orange, in einem heißen Kalkbad behandelt.

Dieser Reservagedruck wird verhältnismäßig selten angewendet, da man auf concentrirten Küpen färben muss und ein Fließen der Farbe dennoch häufig stattfindet.

Er wird mit Vortheil durch den Pappdruck ersetzt, der sich vom Reservagedruck dadurch unterscheidet, dass man die Farbe nicht auf weißen, sondern auf bereits küpenblau gefärbten Stoff aufdruckt.

Der Ätzdruck auf Küpenblau. Durch diesen wird derselbe Zweck, aber auf anderem Wege erreicht, indem man auf küpenblau gefärbtem Stoff jene Stellen, welche weiß werden sollen, mit Substanzen bedruckt, die das Indigblau zu farblosem Isatin oxydieren. Auf diese Weise kann man aber nicht bloß weiße, sondern auch färbige Zeichnungen auf küpenblauem Grunde hervorbringen; entweder so, dass man der Ätze eine Körperfarbe einverleibt und diese Ätzfarbe aufdruckt, oder man verbindet mit dem Ätzen die Fixierung einer Metallbeize, so dass bei späterem Ausfärben des Stoffes in einem Farbstoffbad an Stelle des weggeätzten Indigblau's eine andere Farbe erscheint.

---

[1]) Eine Art Trog, in welchem sich die Druckfarbe befindet.

Die Mittel, die zum Ätzen von Indigblau verwendet werden können, sind sehr mannigfaltig; sie haben jedoch das eine Gemeinsame, dass sie alle durch Oxydation wirken.

Die meisten Verfahren stützen sich auf die Bildung von Chromsäure bei der Einwirkung einer Säure auf doppeltchromsaures Kali Das doppeltchromsaure Kali ist zu diesem Zwecke zuerst von Thompson im Jahre 1826 vorgeschlagen worden.

Nach der Methode von Thompson wurden die Stücke mit einer Lösung von doppeltchromsaurem Kali geklotzt und nach dem Trocknen mit einer Masse, die im Wesentlichen aus Oxalsäure und Stärkekleister bestand, bedruckt. Nach dem Druck passierten die Stücke ein kochendes Kreidebad.

Durch die Einwirkung der Oxalsäure auf das doppeltchromsaure Kali wurde Chromsäure frei, die auf das Blau zerstörend wirkte.

Bei diesem Verfahren musste das Trocknen, nach dem Klotzen mit doppeltchromsaurem Kali, mit besonderer Sorgfalt vorgenommen werden, da sonst das Gewebe angegriffen worden wäre. Die Trockenräume waren mit Fenstern aus gelbem Glas versehen und durfte die Temperatur nicht über 39° R. gesteigert werden.

Statt der Oxalsäure nahm man später, für das Ätzen auf Lichtblau, ein Gemisch von Citronensaft und saurem schwefelsaurem Kali.

Weiters wurde vorgeschlagen, das Thompson'sche Verfahren so zu modificieren, dass man zuerst mit Oxalsäure druckt und dann durch doppeltchromsaures Kali passiert.

Sowohl in der einen, wie in der andern Form eignet sich dasselbe aber nur für das Ätzen auf Hellblau.

Etwas später (um das Jahr 1845), wurde von Mercer ein Verfahren zum Ätzen von Indigblau gefunden, das seinerzeit in England allgemein angewendet wurde.

Es bestand darin, dass man die blaugefärbten Stücke mit einer Lösung von rothem Blutlaugensalz imprägnierte und nach dem Trocknen das weiße Muster mit entsprechend verdickter Alkalilauge aufdruckte.

Praktischer ist jedenfalls die in neuerer Zeit[1]) vorgeschlagene Modification dieses Verfahrens, die darin besteht, dass man das Mu-

---

[1]) Wladimir Wängler, Mitt. d. technol. Gewerbemuseum, Neue Folge, II. Jahrg. 1888, pag. 1.

ster, welches geätzt werden soll, mit verdickter Blutlaugensalzlösung aufdruckt und dann die Gewebe ein kaltes Laugenbad, dem man etwas Leiogomme als Verdickungsmittel zusetzt, passieren lässt.

Im Gegensatze zu andern sauern Ätzungen wird bei dem Mercer'schen Verfahren das Gewebe nicht angegriffen.

Andere Verfahren, die auch auf der oxydierenden Wirkung des rothen Blutlaugensalzes beruhen und daher nur Modificationen des Obigen sind, wurden von Zürcher, Jeanmaire, Bloesch, Alb. Scheurer u. A. publiciert.

Zürcher schlägt vor, ein Gemenge von rothem Blutlaugensalz und doppeltkohlensaurem Natron aufzudrucken und dann durch Dämpfen die Ätzung herbeizuführen.

Jeanmaire empfiehlt, bei obigem Verfahren statt dem doppeltkohlensauren Natron allein, ein Gemisch desselben mit einfach kohlensaurem Alkali anzuwenden.

Bloesch ersetzt die Alkalilauge Mercer's durch Bleihydroxyd, oder Bleicarbonat und bewirkt die Reaction ebenfalls durch Dämpfen.

Alb. Scheurer fand, dass auch ein Gemenge von essigsauren Salzen und gelbem Blutlaugensalz beim Dämpfen die Mercer'sche Reaction gibt und daher auch zum Ätzen auf Indigblau verwendet werden kann. [1])

In dem Etablissement der Brüder Köchlin wurden eine zeitlang gelbe und orange Ätzungen mit Hilfe eines Gemenges von rothem Blutlaugensalz und salpetersaurem Blei erzeugt.

Bei diesem Verfahren genügt eine Temperatur von 35° R., um das Indigblau zu ätzen [2]) und Bleioxyd auf dem Gewebe zu fixieren, welch' letzteres durch die nachfolgende Passage in einem Bade von doppeltchromsaurem Kali in Gelb verwandelt wurde.

Auch das Zürcher'sche Verfahren kann zur Erzeugung von gelben, orangen etc. Ätzfarben benützt werden, indem man die Ätze mit Albuminfarben mengt und dieses Gemisch aufdruckt und dämpft. [3])

---

[1]) Färbereimuster-Zeitung 1878 pag. 185.

[2]) Unter Bildung eines Nitroprussidsalzes (?)

[3]) Dépierre, Dingler, Polyt. Journ. 1878, 227, 96.

Eine Reihe von andern Verfahren zum Ätzen von Küpenblau gründet sich auf die oxydierende Wirkung des Chlors und der Chlorate.

So schlug Persoz vor, eine für Wasser undurchdringliche Reserve aufzudrucken, zu trocknen, mit kaltem Wasser zu netzen und das Gewebe dann einen mit Chlorgas gefüllten Raum passieren zu lassen. Jene Stellen, auf welchen sich die Reserve befindet, widerstehen — weil sie trocken sind — der oxydierenden Wirkung des Chlors, während die andern Theile des blauen Gewebes, welche beim Netzen Wasser aufgenommen hatten, gebleicht werden.

Dieses Verfahren eignet sich nur zur Erzeugung von großen, weißen Zeichnungen; es hat den Nachtheil, dass hiebei das Gewebe angegriffen wird.

Da Chlor allein sehr träge ätzt, so schlug Alb. Scheurer vor, [1]) die zu erzeugenden weißen Figuren mit Natronlauge aufzudrucken. Bringt man ein solches Gewebe dann in eine Atmosphäre von Chlor, so findet binnen 10 Secunden eine vollständige Bleichung der mit Natronlauge bedruckten Stellen statt. Da das hiebei entstehende unterchlorigsaure Natron nicht im Stande ist, eine rasche Ätzung auf Indigblau hervorzubringen (wie überhaupt alle unterchlorigsauren Salze), so muss dieser Process wohl auf einer Sauerstoffwirkung beruhen.

Ein anderes Verfahren rührt von Daniel Köchlin her. [2])

Man druckte mit verdickter Weinsäurelösung, trocknete und passierte dann möglichst rasch durch eine Chlorkalklösung von bestimmter Concentration.

Der Stoff durfte jedoch nach dem Aufdruck der Ätze nur soweit getrocknet werden, dass ihn die bleichende Flüssigkeit noch leicht und vollständig durchdringen konnte.

Weil ein Fließen der Ätze sehr leicht eintrat, musste die Reaction rasch vor sich gehen.

Ein Verfahren, das wegen seiner Billigkeit eine Zeitlang in Deutschland und der Normandie sehr häufig angewendet wurde, bestand im Folgenden: Der blaugefärbte Stoff wurde mit einem Gemisch von chlorsaurem Kali und Mangansuperoxyd bedruckt,

---

[1]) Bulletin de la soc. ind. de Mulhouse 1884, pg. 364.

[2]) Dieses ist zuerst zum Ätzen von Türkischroth verwendet worden.

-

ches Salzsäure und Schwefel-
ingen in's Säurebad musste
nur in einem Raume vor-
ıtstehenden sauren Dämpfe

vermeiden, so musste mit
das Weiß nicht vollkommen
nan die Stücke in ein Bad
säure.

rsoz' Handbuch des Kattun-
beschrieben ist, besteht darin,
rbten Stücke mit chlorsaurem
klotzt, trocknet und dann mit einem entsprechend verdickten
Gemisch von Weinsäure und Salzsäure bedruckt.

Zwei Verfahren, mittelst welcher auch färbige Ätzungen erzeugt werden können, hat Alb. Scheurer beschrieben.

Das Eine besteht darin, dass man die Stücke mit Minium bedruckt und dann durch Salzsäure passiert.[1]) Will man färbige Ätzungen hervorbringen, so werden der Ätze Körperfarben und Eiweiß beigemischt. Auch muss in diesem Fall gedämpft werden.

Bei dem zweiten Verfahren von Scheurer [2]) druckt man ein Gemenge von chlorsaurem Chromoxyd, Mennige und essigsaurem Blei und dämpft nach dem Druck. Dadurch wird das Blau zerstört, zugleich aber eine gewisse Menge von chromsaurem Blei gebildet, das durch verdünnte warme Salzsäure entfernt werden kann.

Bei diesem Verfahren kann durch das entstehende Chlor der Stoff leicht angegriffen werden. Stork,[3]) welcher zuerst das chlorsaure Chromoxyd dargestellt hat, empfiehlt daher, der Mischung etwas Blutlaugensalz (zur Chlorabsorption) zuzufügen.

Ein theoretisch sehr interessantes Verfahren zum Ätzen von Indigblau ist von Goppelsröder vorgeschlagen worden.[4]) Es ist dies ein Ätzen auf elektrolytischem Weg. Als Elektrolyt dient eine Lösung von Chlornatrium, die mit etwas Natronlauge versetzt wird.

---

[1]) Bulletin de la soc. ind. de Mulh. 1877.

[2]) Dingler, Polyt. Journ. 1878, 228, 192, 559.

[3]) Färbereimusterzeitung 1877.

[4]) Dingler, Polyt. Journ. 1884, 253, 430.

Der zu ätzende, blau gefärbte Stoff wird mit dieser Lösung imprägniert, dann lässt man an jenen Stellen, wo eine Ätzung stattfinden soll, den elektrischen Strom durchschlagen.

Jene Methode, welche gegenwärtig fast ausschließlich zur Erzeugung von Ätzweiß auf Küpenblau verwendet wird, stammt von Cam. Köchlin (1869). Sie ist eigentlich nur als eine praktische Modification des Thompson'schen Verfahrens anzusehen und besteht darin, dass man die zu ätzenden Figuren mit chromsaurem Kali aufdruckt und dann durch ein Bad von Oxalsäure [1]) und Schwefelsäure passiert.

Meist wird eine Mischung von doppeltchromsaurem Kali und Soda, oder Potasche — wodurch das erstere in das neutrale Salz verwandelt wird — mit gebrannter Stärke als Verdickungsmittel aufgedruckt. [2])

Das Säuregemisch hat eine Temperatur von 35—40° R. und befindet sich in Rollenständern, durch welche die zu ätzenden, mit dem obigen Gemisch bedruckten blauen Stücke passieren. In neuerer Zeit wird auch kochend heiß, mit einer entsprechend schwächeren Säure geätzt und wird hiezu die bereits auf Seite 77 erwähnte Säurewasch- und Quetschmaschine von Haubold angewendet. Die Dauer der Passage beträgt meist $^1/_2$—2 Minuten und richtet sich nach der Temperatur und der Stärke des Säurebades. Diese letztere, sowie auch die Menge des zum Ätzen verwendeten chromsauren Salzes, hängt ganz von der Tiefe des betreffenden Blau und der Tiefe und Feinheit der Gravure ab. Meist druckt man aber sowohl auf Dunkel-, wie auf Lichtblau dieselbe Ätze und ändert nur die Concentration des Säurebads.

Da das Mischungsverhältnis der aufzudruckenden Ätze, wie auch die Stärke des Säurebades naturgemäß durch kein allgemein giltiges Recept ausgedrückt werden kann, so muss diesbezüglich auf die Handbücher des Kattundrucks verwiesen werden.

Mit einer ungenügend starken Ätze ist man auch im Stande, hellblaue Figuren auf dunkelblauem Grunde hervorzubringen.

---

[1]) Die Oxalsäure hat hauptsächlich den Zweck, die überschüssige Chromsäure zu reducieren.

[2]) In manchen Etablissements wird es als vortheilhaft erachtet, dieser Ätze (der sogenannten „Ätzfarbe") ein schwefligsaures Salz zuzusetzen.

Denselben Zweck erreicht man auch, indem man die Weißätze mit einem Schutzpapp mischt und diese Mischung statt wie beim Ätzen nach — vor dem Blaufärben aufdruckt.

Selbstverständlich können auch Hellblau und Weiß neben einander erzeugt werden.

Nach dem Ätzen müssen die Stücke sogleich gewaschen werden.

Ebenso wichtig wie die Fabrication von Ätzweiß ist jene der färbigen Ätzen. Unter diesen nehmen das Ätzgelb und das Ätzorange den ersten Rang ein.

Das gegenwärtig allgemein angewandte Verfahren, nach welchem Küpenblau in allen Farben geätzt werden kann, ist von Cam. Köchlin (1873) ausgearbeitet worden.

Es werden der oben beschriebenen Ätzfarbe für Weiß Körperfarben und Eiweiß [1]) beigemischt und diese Mischung auf blaugefärbten Stoff aufgedruckt. Nach dem Druck passiert man die Stücke durch das Gemisch von Oxalsäure und Schwefelsäure, durch welche das Blau geätzt und das Eiweiß coaguliert wird. Ein auf diese Weise coaguliertes Eiweiß haftet fest auf dem Gewebe und fixiert daher die Körperfarbe. Diese letztere muss natürlich säurebeständig sein. Solche Farben sind: Chromgelb, Chromorange, Chromgrün,[2]) Zinnober, Russgrau etc.

Mit Hilfe des Ätzdrucks — sowohl des weißen, wie des farbigen — können sehr feine Zeichnungen mit scharfen Contouren erzeugt werden. Beim Papp- und Reservagedruck ist man das nicht im Stande. Aus diesem Grunde ist dieser letztere durch das Ätzverfahren von Köchlin eine Zeitlang ganz verdrängt worden. Da aber beim Ätzverfahren — besonders beim Ätzweiß [3]) — der Stoff immer angegriffen und nach längerem Tragen morsch wird, so ist man wieder zum Pappdruck zurückgekehrt.

Gegenwärtig beschränkt sich das Ätzverfahren auf die Herstellung feiner Zeichnungen, während für alle andern Muster, bei welchen die Contouren nicht sehr scharf zu sein brauchen, der Papp- oder Reservagedruck zur Anwendung gelangt.

---

[1]) Da das doppeltchromsaure Kali Eiweiß gerinnt, so wird es durch Zugabe eines Alkalis in das neutrale Salz verwandelt.

[2]) Gewöhnlich borsaures Chromoxyd.

[3]) Bei farbigen Ätzungen braucht nicht der ganze Indigo, der sich an den bedruckten Stellen befindet, zerstört zu werden.

Mit Hilfe des Ätzdrucks ist man aber auch im Stande, türkischrothe Zeichnungen auf blauem Grunde und weiße Zeichnungen auf grünem Grunde zu erzeugen.

Diesen letzteren Artikel, der gegenwärtig ganz aufgegeben ist, fabricierte man folgendermaßen: Man klotzte die Stücke zuerst mit essigsaurer Thonerde und fixierte diese durch eine Passage in einem Kleienbade; dann folgte ein Klotzen mit doppeltchromsaurem Kali und alle übrigen Operationen des Thompson'schen Verfahrens; schließlich wurde gewaschen, gekuhkothet und in einem Quercitronbade ausgefärbt. Der gelbe Thonerdelack des Quercitrons combinierte sich mit dem Küpenblau zu Grün, während die mit Oxalsäure bedruckten Stellen weiß wurden. Man erhielt so weiße Figuren auf grünem Grunde.

Viel wichtiger als dieser Artikel ist jener, bei welchem man Thonerde auf den weggeätzten Stellen fixiert und dann in Alizarin ausfärbt. Man kann sich hiebei entweder des doppeltchromsauren Kalis, oder eines andern Ätzmittels bedienen.[1])

Dieses Roth-Blau nannte man Lapis und kam die Fabrication desselben gegen das Jahr 1800 von England auf den Continent.[2]) Sie war damals eine der schwierigsten Fabricationen und bestand in einer Combination der Vitriolküpe mit der Krappfärberei; als Ätzmittel wurden arsensaures Kali und Sublimat verwendet.

Nachdem dieser Artikel durch längere Zeit hindurch nicht fabriciert wurde, kam er vor 6—7 Jahren wieder auf und bereitete damals die Auffindung einer guten Methode zur Erzeugung desselben dem Coloristen ziemliche Schwierigkeiten. Bei diesen neueren Methoden der Lapisfabrication kommen Thonerde und Zinnsalze, mit oder ohne doppeltchromsaurem Kali zur Verwendung.

Eine der ersten Methoden zur Erzeugung des Roth-Blauartikels, welche von Basile in Rouen entdeckt wurde und heute ganz aufgegeben ist, bestand darin, dass man die blaugefärbten Stücke zuerst mit einer Lösung von doppeltchromsaurem Kali klotzte und nach dem Trocknen eine stark angesäuerte Lösung von oxalsaurem

---

[1]) Alle weiter unten zu beschreibenden Methoden zum Rothätzen können auch zum Weißätzen dienen.

[2]) Siehe das Nähere darüber: Dingler Polyt. Journ. 1865, **176**, 407, 1870, **197**, 546.

Aluminium aufdruckte; dann folgte ein kurzes Dämpfen,[1]) nach diesem ein Fixationsbad für die Thonerde und schließlich wurde in Alizarin ausgefärbt.

Statt der oxalsauren Thonerde wurde später auch ein Gemisch von Aluminiumacetat und Oxalsäure verwendet und ist diese Modification des obigen Verfahrens als der Steiner'sche Process bekannt.

Diese Methode eignet sich nur für den Rothdruck auf mittleres Blau und ist auch da nicht empfehlenswert.

Nach einer Methode von Alb. Scheurer [2]) druckt man ein Gemisch von doppeltchromsaurem Kali und Aluminiumchlorid mit Stärkekleister verdickt und dämpft, bei dunklem Blau eine Minute, bei lichtem entsprechend weniger lang. Es entstehen die Oxyde des Aluminiums und Chroms und die chromsauren Salze derselben und zwar entsteht umsomehr chromsaures Chromoxyd, je länger gedämpft wird. Da die Anwesenheit desselben schädlich ist, so muss das Dämpfen möglichst schnell vor sich gehen.

Ist die Ätzung gelungen, so müssen die bedruckten Stellen nach dem Dämpfen citronengelb sein.

Es wird dann gewaschen, bei niedriger Temperatur in Alizarin ausgefärbt und schließlich geseift.

Diese Methode von Scheurer hat den Nachtheil, dass man das Chrom nicht vollständig vom Gewebe entfernen kann und in Folge dessen der Thonerdelack des Alizarins bräunlich gefärbt erscheint.

Nach einem andern Verfahren druckt man eine mit Mehl und Stärkekleister verdickte Mischung von doppeltchromsaurem Kali und Pinksalz, passiert durch ein Bad von Oxalsäure und Schwefelsäure, degummiert und färbt schließlich in Alizarin aus.

Auch eine Mischung von neutralem chromsauren Kali, zinnsaurem Natron und Colophonium; oder von Zinnchlorid und Oxalsäure mit gerösteter Stärke verdickt, ist zu diesem Zwecke empfohlen worden.

Auch mit Hilfe des rothen Blutlaugensalzes als Ätzmittel ist dieser Artikel fabriciert worden: Man klotzte die blauen Stücke

---

[1]) Bei diesem entsteht durch Dissociation des Aluminiumoxalats Oxalsäure, die aus dem Chromat Chromsäure freimacht, welche auf Indigblau die Ätzung hervorbringt.

[2]) Bull. de la soc. ind. de Mulh. 1885, pg. 316.

mit einer Blutlaugensalzlösung, druckte nach dem Trocknen eine alkalische Lösung von Natriumaluminat auf, fixierte die Thonerde mit Salmiak und färbte in Alizarin aus.

Dieses Verfahren eignet sich ebenfalls nur für mittleres Blau und gibt keine sehr guten Resultate.

Es ist später so modificiert worden, dass man mit Aluminiumferrocyanür druckte und die Ätzung durch Dämpfen herbeiführte.

Schlumbergers Versuche[1]), ein billiges chlorsaures Anilin (für Schwarz) darzustellen, haben ihn zum chlorsauren Aluminium geführt und schlug er dieses Salz zur Erzeugung von Ätzweiß und Ätzroth vor.

Der Vollständigkeit halber sei auch ein von Scheurer publiciertes Verfahren erwähnt, das darin besteht, dass man Natriumaluminat aufdruckt und dann durch chlorhaltige Luft passiert. Zur Fixierung der Thonerde wird noch mit Salmiak behandelt und schließlich in Alizarin ausgefärbt.

Nach dieser Methode kann man keine reinen Figuren ätzen, weil das aufgedruckte Natriumaluminat fließt.

Das gegenwärtig am häufigsten zur Erzeugung des Roth-Blauartikels verwendete Ätzverfahren dürfte wohl das von G. Saget[2]) sein, trotzdem bei demselben das Gewebe angegriffen wird.

Es beruht darauf, dass ein Gemisch von Aluminiumchlorid und Manganhyperoxyd auf 100° C. erhitzt, Chor entwickelt:



$$Al_2 Cl_6 + MnO_2 + H_2O = Al_2 O_3 + MnCl_2 + Cl_2 + 2 H Cl$$

Für ein mittleres Blau soll die Rothätze folgendermaßen zusammengesetzt sein.

80 *gr* Manganhyperoxyd.
300 *gr* Aluminiumchlorid (rein und vollkommen neutral)[3])
200 *gr* geröstete Stärke
420 *gr* Wasser.

Man mengt zuerst das Manganhyperoxyd mit der Stärke, fügt dann Wasser und schließlich das Aluminiumchlorid in kleinen Portionen zu. Diese Mischung soll an einem kühlen Ort aufbewahrt werden.

---

[1]) Dingler, Polyt. Journ. 1873, 207, 63.

[2]) Mon. scient. 1882, pag. 177.

[3]) Da das käufliche Aluminiumchlorid diesen Bedingungen nicht entspricht, so dürfte es sich empfehlen, es selbst darzustellen.

Nach dem Druck wird $1^1/_2$ Stunden ohne Druck (man lässt die Dämpfe wegen der Salzsäure abziehen) gedämpft, wobei der oben auseinandergesetzte Process statthat und das Blau durch das entstehende Chlor zerstört wird.

Dann wird gewaschen und gefärbt.

Diese Methode von Saget hat den Nachtheil, das durch die sich beim Dämpfen bildende Salzsäure das Gewebe angegriffen wird und das die Ätze an feineren Contouren nicht gut wirkt.

Aus dem oben Gesagten geht hervor, dass zur Erzeugung des Roth-Blauartikels die Ätzmethode nur dann mit Vortheil angewendet werden kann, wenn es sich um die Erzeugung von kleinen rothen Figuren auf blauem Grunde handelt; blaue Figuren auf rothem Grunde wird man jedoch immer besser nach der Schlieper-Baum'schen Methode fabricieren.

In neuester Zeit wird dieser Artikel auch mit Hilfe von Azofarbstoffen hergestellt. Da ist vor allem die Methode von Dr. Wilh. Elbers in Hagen zu nennen. [1]) Diese besteht in Folgendem: Man klotzt den früher blaugefärbten Stoff mit einer β. Naphtolnatriumlösung, dann wird derselbe am nächsten Tag mit einer Farbe bedruckt, die im Wesentlichen aus diazotiertem Amidoazobenzol und chromsaurem Kali besteht. Durch Einwirkung des genannten Diazokörpers auf β. naphtol entsteht augenblicklich ein rother Azo- (resp. Tetrazo-) farbstoff, der aber erst durch Passieren des bedruckten Stoffes durch ein Säurebad, wodurch das darunterliegende Blau zerstört wird, rein heraustritt. [2])

Zwei andere Verfahren, bei welchen als Ätzmittel Ferricyankalium genommen wird, rühren von Justinus Mullerus und M. Gallois her.

Bei dem ersteren Verfahren [3]) besteht die Druckfarbe im Wesentlichen aus einem Benzidinfarbstoff (Benzopurpurin etc.), Ferricyankalium und reinem Natriumsilicat in Pulverform. Nach dem Druck wird 1 Stunde gedämpft, dann ewasgchen und geseift.

---

[1]) D. P. Nr. 55779.

[2]) Diese Methode findet man ausführlich beschrieben in Dr. Lauber's Handb. des Zeugdrucks Bd. II. pg. 232.

[3]) Lehne's Färberzeitung, Jahrg. 1889/90 pg. 97 und 251.

Es soll für dieses Verfahren das Gewebe vorerst mercerisiert werden, was in einer Behandlung mit 36° Bé. starker Natronlauge besteht.

Bei dem Verfahren von Gallois [1]) endlich, wird das Gewebe mit einer Naphtollösung grundiert und mit einer Farbe, die im Wesentlichen aus diazotiertem *p* Nitranilin und Ferricyankalium besteht, bedruckt.

Dieses Verfahren eignet sich nur zur Erzeugung von Roth auf Lichtblau; für ein dunkles Blau ist die Ätze zu schwach.

Schließlich sei noch des neuesten Ätzartikels der Blaufärbereien gedacht, [2]) bei welchem Anilinschwarz mitverwendet wird und bei welchem der Ätzpapp gleichzeitig als Reserve für das darüber gedruckte Anilinschwarz dient. Man erhält auf diese Weise ein mit Schwarz unterbrochenes weißes Muster auf hellblauem Grunde.

Anilinschwarz wird übrigens auch für sich allein auf Küpenblau gedruckt.

---

[1]) Lehne's Färberztg. 1891. Heft 17, pg. 298.

[2]) ibid. 1891, Heft 3, pg. 42.

Untersuchung küpenblau gefärbter Stoffe.

Die Reactionen, die gewöhnlich behufs Erkennung von Indigoküpenblau auf der Faser benützt werden, sind folgende: [3])

Salzsäure	keine Wirkung
Schwefelsäure verdünnt . .	keine Wirkung
„ concentriert .	gibt eine blaue Lösung
Natronlauge	keine Wirkung
Ammoniak	keine Wirkung
Zinnchlorür + Salzsäure . .	Faser wird blässer, die Lösung grüngelb; durch Zusatz eines Oxydationsmittels wird die Farbe nicht wieder hergestellt.
Alkohol abs. kochend. . .	gibt eine blaue Lösung, die beim Stehen unter Indigoabscheidung farblos wird.
Chloroform	extrahiert blaue Farbe.
Salpetersäure concentriert. .	lebhaft gelbe Flecke mit grünem Rand.

Beim Verbrennen erzeugt mit Indigo gefärbte Baumwolle purpurfarbige Dämpfe, die sich auf einer kalten Porcellanplatte zu blauen Flecken verdichten.

In jenen Fällen, wo man es mit reinen Indigofärbungen zu thun hat, dürften diese Reactionen zur Erkennung von Indigküpenblau wohl ausreichend sein; anders ist es aber, wenn ein Küpenblau mit einem anderen Farbstoff grundiert, oder übersetzt wurde. In diesem letzteren Falle, wo es sich also nicht bloß darum handelt, zu erkennen, ob auf der Faser Indigküpenblau vorhanden ist,

[3]) Es wird hiebei immer eine kleine Probe des Stoffes mit dem Reagens zum Kochen erhitzt.

sondern auch darum, welche Farbstoffe außer ihm noch zum Färben des betreffenden Gewebes gedient haben; in diesem Falle sind die oben angeführten Reactionen, wie W. Lenz nachgewiesen hat,[1]) trügerisch.

Bemerkenswert ist, dass Indigküpenblau nicht immer und unter allen Umständen dieselben Reactionen gibt; es hängt dies zum Theil von der Natur des gefärbten Stoffes, zum Theil von der Behandlungsweise ab. Wird beispielsweise ein küpenblau gefärbtes Tuch (Wolle) nach dem Färben gebeizt und dann mit Blauholz übersetzt, so lässt sich von demselben der Indigo mit Chloroform nicht abziehen; ja manchmal bleibt hiebei das letztere vollständig ungefärbt.

Die Farbstoffe, welche am häufigsten zur Verfälschung des Indigoküpenblau in der Färberei verwendet werden, sind: Blauholz, Sandel, Persio und Methylviolett — zum Übersetzen; Anilin- und Diaminschwarz zum Grundieren (Baumwolle); schließlich das Indophenolblau in der gemischten Indigo-Indophenolblauküpe.

Von diesen ist das Blauholz am häufigsten angewendet.

Um zu erkennen, ob ein Stoff wenigstens in der Hauptsache mit Indigoküpenblau gefärbt ist, kann man sich der oben angegebenen Reactionen bedienen, wobei insbesondere jene mit conc. Salpetersäure maßgebend ist. Sollte hiebei eines der Reagenzien, welches reines Küpenblau nicht alteriert, einen Farbstoff abziehen, so müsste das betreffende Stoffmuster so lange mit immer frischen Mengen dieses Reagenzes behandelt werden, bis das letztere nicht mehr gefärbt wird. Die Reactionen auf Indigoküpenblau müssten dann mit diesem abgezogenen Stoffmuster wiederholt werden.

Auf Blauholz wird ein indigküpenblau gefärbter Stoff nach W. Lenz folgendermaßen geprüft: Das zu untersuchende Stoffmuster wird wiederholt mit Eisessig gekocht, die vereinigten Auszüge concentriert, mit dem doppelten Volumen Äther gemischt und nun so lange Wasser hinzugesetzt, bis sich der Äther abschichtet. Derselbe erscheint von einer geringen Menge gelöstem Indigo schwach blau gefärbt, während die größte Menge dieses letzteren an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten suspendiert bleibt. Die untere wässerige saure Schichte soll farblos sein und sich auch

[1]) Fresenius Ztsch. f. anal. Ch. 1887, pag. 535.

nicht färben, wenn man durch die ätherische Schichte einige Tropfen concentrierter Salzsäure hindurchfallen lässt.

Ist sie aber roth gefärbt, oder wird es bei Zugabe von Salzsäure, so ist nach Lenz die Anwesenheit von Blauholz nachgewiesen.

Sandel und Persio verhalten sich aber bei dieser Reaction dem Blauholz so ähnlich, dass man sie auf diese Weise nicht von einander unterscheiden kann.

Bei Gegenwart von Indigcarmin (Wolle) und Baumwollblau [1]) (Baumwolle) muss diese Reaction modificiert werden, indem man den Äther sammt dem suspendierten Indigo abdecantiert und aus der sauren wässerigen Lösung das Baumwollblau mit Chloroform, den Indigcarmin mit Amylalcohol ausschüttelt. In dem letzteren Fall wird die Lösung vor dem Ausschütteln mit dem gleichen Volumen verdünnter Schwefelsäure versetzt.

Außer dieser Reaction soll nach W. Lenz ein echtes Küpenblau noch folgenden Bedingungen Genüge leisten.

1. Selbst siedendes Wasser soll keinen Farbstoff abziehen.

2. Alcohol von 95 Vol % soll selbst bei gelindem Erwärmen keinen Farbstoff auflösen.

3. Kalt gesättigte Lösungen von Oxalsäure, Borax, Alaunlösung (10%ig) und Ammonmolybdatlösung ($33^1/_3$%ig), sollen in der Siedhitze keinen Farbstoff entziehen.

4. Die Lösung in Borax darf beim Versetzen mit Salzsäure nicht roth, hiernach mit Eisenchlorid nicht blau werden.

5. Lösungen von Eisenchlorid oder Zinnchlorür sollen in der Wärme den blauen Farbstoff ganz zerstören.

6. Beim Kochen des gefärbten Stoffes mit concentrierter Salzsäure soll sich kein Schwefelwasserstoff entwickeln.

7. Kocht man längere Zeit mit Salzsäure, übersättigt mit einem starken Überschuss von concentrierter Kalilauge und erwärmt unter Zusatz einiger Tropfen Chloroform, so soll kein Geruch nach Isonitril auftreten. (Anilinblau).

Bei der Untersuchung von küpenblau gefärbten Stoffen ist es meist nothwendig, neben dem Indigblau auch noch jenen Farbstoff,

---

[1]) Wird schon in der Kälte durch Ameisensäure abgezogen; man kann daher die Stoffprobe zuerst damit extrahieren.

der zum Grundieren oder Übersetzen gedient hatte, zu identificieren.

In diesen Fällen ist der folgende einfache Gang zu empfehlen.

a) Küpenblau gefärbter Stoff aus Baumwolle.

Hier kommen insbesondere folgende Farbstoffe in Betracht: Blauholz und Methylviolett, welche zum Übersetzen; Anilin- und Diaminschwarz (Cassella), welche zum Grundieren dienen; endlich Indophenolblau, das der Küpe selbst zugesetzt wird.

1. Blauholz; nachzuweisen nach der Reaction von Lenz mit Eisessig und Äther (siehe oben).

2. Methylviolett. Man kocht eine Probe des Stoffes mit Alcohol und versetzt die erhaltene Lösung allmählich mit Salzsäure. Bei Gegenwart von Methylviolett wird die ursprünglich mehr oder weniger violett gefärbte Lösung zuerst grün, dann gelb.

3. Anilin- und Diaminschwarz. Betupfen der Stoffprobe mit concentrierter Salpetersäure:

Reines Küpenblau	Hellgelber Fleck mit grünem Rand
mit Anilinschwarz grundiert .	bräunlich grauer Fleck,
mit Diaminschwarz grundiert	schmutzig rosa Fleck mit violettem Rand.

4. Indophenolblau. Löst sich spielend leicht in Äther, mit violettblauer Farbe.

b) Küpenblau gefärbter Stoff aus Schafwolle.

Hier kommen Blauholz, Sandel, Persio, Methylviolett und Indigcarmin in Betracht.

1. Prüfen auf Blauholz, Sandel und Persio nach der Eisessig-Äther-Reaction von Lenz.

2. Betupfen einer Stoffprobe mit concentrierter Salpetersäure:

Reines Küpenblau . . .	Hellgelber Fleck mit grünem Rand.
Mit Blauholz übersetzt. .	hellbrauner Fleck (schwach röthlich).
Mit Sandel übersetzt . .	hellbrauner Fleck.
Mit Persio übersetzt . .	rother Fleck.

Diese Reaction dient also insbesondere zur Erkennung von Persio.

3. Betupfen einer Stoffprobe mit concentrierter Salzsäure.

Mit Blauholz übersetzt . dunkelrother Fleck (nur in der Drübersicht leicht zu erkennen).

Mit Sandel übersetzt . unverändert.

4. Methylviolett (siehe oben).

5. Indigcarmin.[1]) Kochen mit verdünntem Ammoniak: blaue Lösung.

Um das Vorhandensein von Indigblau mit absoluter Sicherheit nachzuweisen, zieht man das Stoffmuster mit Chloroform ab und prüft diese Lösung spectralanalytisch (siehe pag. 133.)

Zur Bestimmung der Quantität der auf einem Stoffe befindlichen Menge von Indigblau sind mehrere Methoden bekannt, doch kann keine derselben Anspruch auf eine besondere Genauigkeit erheben.

Nach Taverne [2]) bestimmt man das Indigblau auf Wollstoffen, indem man eine Probe derselben in einem Extractionsapparat mit Chloroform extrahiert; diese Lösung wird abgedampft und der Rückstand gewogen, oder man löst ihn in Schwefelsäure und bestimmt darin die Menge des Indigo nach einer der im nächsten Capitel beschriebenen Methoden.

Da das Indigblau in Chloroform nur sehr schwierig löslich ist, so kann diese Methode nicht empfohlen werden.

Nach A. Renard [3]) wird eine Probe des küpenblau gefärbten Stoffes durch Erwärmen mit einer, mit Kalkmilch versetzten, Lösung von hydroschwefligsaurem Natron, unter häufigem Umschütteln, entfärbt. Um eine Oxydation der Lösung zu vermeiden, wird auf die Oberfläche der Flüssigkeit Leuchtgas geleitet. Nachdem eine vollständige Entfärbung des Stoffmusters eingetreten ist, decantiert man einen Theil der Lösung, unter fortwährendem Daraufleiten von Leuchtgas, in einen cubicierten Cylinder, wo sie nach dem Erkalten gemessen wird. Dann fällt man mit Salzsäure, lässt 12 Stunden stehen, filtriert dann, wäscht, trocknet, löst den Nieder-

---

[1]) Findet sich äußerst selten auf küpenblau gefärbten Stoffen.

[2]) Dingler, Polyt. Journ. 1865, 260, 335.
Arch. f. Pharm. 1886, Bd. 224, pag. 224.

[3]) Bull. de la soc. chim. 1887, Bd. 47, pag. 41. Dingler 1887, 263, 442.

schlag sammt Filter in rauchender Schwefelsäure und bestimmt den Indigogehalt dieser Lösung nach der Methode von A. Müller.[1])

Hat man ein Halbechtblau auf den Indigogehalt zu untersuchen, so muss man in einer Probe desselben den fremden Farbstoff (Blauholz, Sandel) vorerst durch Kochen mit verdünnter Salzsäure vollständig abziehen. Aus der Intensität der restierenden Färbung kann man eine approximative Schätzung des Indigogehaltes ableiten. Will man ein genaueres Resultat haben, so wird das abgezogene Stoffmuster nach einer der oben beschriebenen Methoden untersucht.

---

[1]) Jahresbericht f. Chemie 1874, pag. 1019.

Wertbestimmung des Indigo.

Wie schon in einem vorhergehenden Capitel hervorgehoben wurde, ist eine Wertbestimmung des Indigo nach physikalischen Merkmalen, wie sie von Indigohändlern und Färbern vorgenommen wird, sehr trügerisch und sollte immer durch eine im Laboratorium ausgeführte quantitative Bestimmung controlliert werden.

Die Methoden, welche zur Wertbestimmung des Indigo erdacht wurden, sind sehr zahlreich. Zur leichteren Übersicht sind sie im Folgenden nach dem Principe, auf dem sie beruhen, eingetheilt:

1. Methoden, die auf der Überführung des Indigotins in farbloses Isatin durch Oxydation, beruhen.

2. Methoden, die auf der Reindarstellung des Indigotins aus dem Indigo des Handels beruhen.

3. Methoden, bei welchen man aus der Intensität der mit dem betreffenden Indigo erhaltenen Färbungen einen Schluss auf seinen Wert zieht.

4. Spektroscopische Bestimmungsmethode.

Bevor wir zur Beschreibung der einzelnen Methoden übergehen, wollen wir zunächst der Frage etwas näher treten, was denn eigentlich bei der quantitativen Bestimmung des Indigo ermittelt werden soll und in wie weit die zu diesem Zwecke ausgearbeiteten Methoden dieser Anforderung entsprechen.

Der Wert eines Indigo hängt offenbar von der Intensität und Qualität der Färbungen, die er zu erzeugen im Stande ist, ab.

Da der Indigo des Handels, neben dem eigentlich wertvollen Hauptbestandtheil, dem Indigblau oder Indigotin, auch noch zwei andere Farbstoffe, das Indigroth und Indigbraun, ferner Indigleim und Aschenbestandtheile enthält, so muss bei einer Wertbestimmung desselben wohl berücksichtigt werden, ob man bloß die Quantität des Indigblau's, oder auch noch einen oder mehrere der ihn begleitenden Substanzen mitzubestimmen hat.

Das Indigroth und Indigbraun, welche beim Färben mit Indigo jedenfalls eine Rolle spielen, indem sie entweder die Intensität oder die Qualität der Färbung beeinflussen, *dürfen daher nicht ignorirt werden*, wie es bei den Methoden, welche auf der Reindarstellung des Indigotins und Wägen desselben beruhen, geschieht.

Die Oxydations- oder Titriermethoden gehen hierin wieder zu weit, indem sie alle im Indigo enthaltenen organischen Substanzen — soweit diese bei der Titrierung ins Spiel kommen — als gleichwertig mit dem Indigblau in Rechnung ziehen.

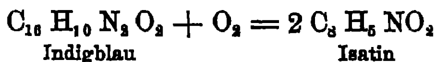
Die einzigen Methoden, bei welchen man wirklich das erfährt, was man wissen will, nämlich die Intensität und Qualität der Färbungen, die ein Indigo zu geben im Stande ist, sind das Probefärben und die Bestimmung auf colorimetrischem Weg.

Es sind dies auch diejenigen Methoden, die dem Färber am naheliegendsten sind, erstens wegen ihrer Einfachheit und zweitens deshalb, weil dasjenige, auf was es dabei am meisten ankommt: die Fähigkeit, sehr naheliegende Farbentöne von einander zu unterscheiden, jeder gute Färber in hohem Maße besitzen muss.

Welcher von diesen beiden Methoden der Vorzug zu geben ist und wie sie durchgeführt werden müssen, um gute Resultate zu liefern, soll weiter unten besprochen werden.

1. *Titrier- oder Oxydationsmethoden.*[1]

Diese Methoden beruhen alle darauf, dass das Indigblau durch Oxydation in farbloses Isatin überführt wird:



$$C_{16}H_{10}N_2O_2 + O_2 = 2\,C_8H_5NO_2$$

Indigblau — Isatin

Der Endpunkt der Reaction wird durch das Verschwinden der blauen Färbung der Lösung erkannt.

Mit Ausnahme der ersten zu diesem Zwecke vorgeschlagenen Methode von Berzelius, wird bei allen andern der Indigo vorerst durch Schwefelsäure in Lösung gebracht und dann ein aliquoter Theil derselben mit einer oxydierenden Flüssigkeit von bekanntem Wirkungswert bis zur Entfärbung versetzt.

---

[1]) Kritiken dieser Methoden: Von Bolley in Dingler, Polyt. Journ. 119, pg. 114. Ferner von Mohr, in: Dingler, Polyt. Journ. 182, 368, und von Cochenhausen: Leipziger Monatshefte f. Textilindustrie, 1888, pg. 406.

Die sogenannte Chlorprobe von Berzelius[1]) bestand darin, dass man gepulverten Indigo so lange in Chlorwasser — dessen Wirkungswert man früher bestimmt hatte — eintrug, bis derselbe nicht mehr entfärbt wurde.

Da die Lösung des Chlors in Wasser nur sehr kurze Zeit ihren Wirkungswert unverändert beibehält und es überdies sehr schwer ist, die vollständige Entfärbung von ungelöstem Indigo zu erkennen, so ersetzte Chevreuil[2]) das Chlorwasser durch Chlorkalk und titrierte damit die schwefelsaure Lösung des Indigo. Dieses Verfahren ist besonders von H. Schlumberger[3]) ausgearbeitet worden.

Bolley schlug vor,[4]) die Oxydation des Indigo mit chlorsaurem Kali und Salzsäure vorzunehmen. Modificiert wurde diese Methode von R. Lindenlaub,[5]) indem er empfahl, zur Zersetzung des chlorsauren Kali's schwefligsaures Natron statt Salzsäure, zu nehmen.

Penny's[6]) Methode besteht darin, dass man die schwefelsaure Lösung des Indigo mit doppeltchromsaurem Kali und Salzsäure oxydiert.

Kinley[7]) titriert die schwefelsaure Lösung des Indigo mit doppeltchromsaurem Kali bei Gegenwart von Oxalsäure.

Nach Ullgren[8]) soll man den Indigo mit Ferricyankalium bei Gegenwart eines Alkali's oxydieren: Skalweit[9]) oxydiert mit Salpetersäure.

A. Müller[10]) hat eine Methode zur Bestimmung des Indigo vorgeschlagen, die nicht auf Oxydation, sondern auf Reduction des-

---

[1]) Siehe dessen Lehrbuch, 3. Aufl. 7. Bd. Artikel über Indigo.

[2]) Leçons de chimie appliquée à la teinture. Bd. II.

[3]) Dingler, Polyt. Journ. Bd. 84 pg. 369; Bull. de la soc. ind. de Mulh. Nr. 73.

[4]) Dingler, Polyt. Journ. Bd. 119, pg 114.

[5]) J. pr. Ch. 1851, Nr. 18.

[6]) Edinburgh new philosophical Journ. Jänner — April 1853, pg. 285; Dingler, Polyt. Journ. Bd. 128, pg 208.

[7]) Chem. News, 1863, Nr. 210, pg 284.

[8]) Ann. Chem. Pharm. Bd. 136, pg 96.

[9]) Repert. analyt. Chem. 4, 247.

[10]) Am. Chemist 5, 128. Bull. de la soc. ind. de Mulh. 1874. — Jahresbericht f. Ch. 1874, pg 1019. Siehe auch ebend. 1872, 875 und 1873, 981. Siehe ferner: Bernthsen und Drews, Berl. Ber. 1880, pg 2283. Rawson, Chem. News 51, 255.

selben beruht. Dieselbe gehört jedoch auch zu den Titriermethoden. Sie gründet sich auf die Entfärbung der schwefelsauren Lösung des Indigo durch hydroschweflige Säure, deren Titre mit Hilfe von Kupfersulfat bestimmt wird.

Nach Müller braucht ein Molekül Indigotin zu seiner Entfärbung genau so viel hydroschweflige Säure, wie ein Molekül Kupfersulfat.

Die Titrestellung sowohl, wie die Ausführung der Bestimmung muss bei vollkommenem Luftabschluss vorgenommen werden.

Die wichtigste von allen Oxydationsmethoden ist die Chamäleonmethode von Mohr[1]) welche weiter unten besprochen werden soll.

Auf einem etwas anderen Principe beruht eine von Leuchs[2]) und Mittenzwey[3]) vorgeschlagene Methode. Sie besteht darin, dass man eine bestimmte Menge von Indigo reduciert und die Menge von Sauerstoff (aus der Volumabnahme der Luft, oder durch Titrieren) bestimmt, welche zur Wiederoxydation desselben nothwendig ist.

E. B. Young und J. Rudolf haben sich einen Apparat zur Ausführung dieser Methode patentieren lassen.[4])

Auch das Nitrometer von Lunge ist zu diesem Zwecke vorgeschlagen worden.[5])

Die Chamäleonmethode. Der zu untersuchende Indigo wird möglichst fein gepulvert und 1 *gr* hievon in einem Stöpselgläschen von etwa 200 *cc.* Inhalt mit beiläufig 10 *gr* englischer, oder 4—6 *gr* rauchender Schwefelsäure und 20 *gr* Granatkörner,[6]) unter öfterem Umschütteln an einem warmen Orte, etwa 24 Stunden lang, stehen gelassen. Dann wird mit destillirtem Wasser verdünnt und in einen Literkolben gespült; das Fläschchen, in welchem die Lösung des Indigo vorgenommen wurde, muss so lange mit Wasser gewaschen werden, bis sich dieses nicht mehr blau färbt. Die Waschwässer kommen in den Literkolben, den man dann mit destillirtem Wasser bis zur Marke füllt.

---

[1]) Dingler, Polyt, Journ, Bd. 132, pg. 363.
[2]) Fresenius Ztsch. anal. Chem. 8, 222. Journ. pr. Ch., Bd. 105, pg 107.
[3]) J. pr. Ch. Bd. 91, pg 81.
[4]) Dingler, Polyt. Journ. 1885, 256, 175.
[5]) Dingler, Polyt. Journ. 1885, 258 pg 364.
[6]) Diese müssen früher sorgfältig gereinigt werden.

Nachdem man öfter umgeschüttelt hat, werden 50 *cc.* dieser Lösung herauspipetirt, mit der vier- bis zehnfachen Menge destillirtem Wasser verdünnt und diese Lösung mit Chamäleon titriert.

Die Chamäleonlösung bereitet man sich durch Auflösen von circa 0·5 *gr* Kaliumpermanganat in 1 Liter destilliertem Wasser.

Den Titre derselben stellt man mit Hilfe von Eisen, Oxalsäure, oder am besten mit Kaliumtetroxalat. Da er veränderlich ist, so muss er von Zeit zu Zeit controlliert werden.

Zur Titrierung des Indigo mit Chamäleon bedient man sich einer Glashahnbürette, oder einer Gay-Lussac'schen Tropfbürette.

Man lässt die in der Bürette befindliche Chamäleonlösung so lange, unter Umrühren, in die Indigolösung einfließen, bis dieselbe eine weingelbe Farbe zeigt. Anfangs geht die blaue Farbe der Lösung in Grün über und ist es bis dahin nicht nöthig, besonders vorsichtig mit dem Zufließenlassen der Chamäleonlösung zu sein; wenn die Lösung aber nur mehr schwach grün gefärbt ist, so muss die Chamäleonlösung tropfenweise zugefügt werden, bis in der Flüssigkeit keine Spur einer grünen Färbung mehr zu sehen ist.

Der Endpunkt der Reaction ist nur bei einiger Übung genau zu treffen und soll ein reiner Indigo, oder ein Indigotin, von bekanntem Procentgehalt zu gleicher Zeit, unter genau denselben Umständen,[1] bis zu demselben Endpunkt vergleichsweise titriert werden.

Aus der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter der Chamäleonlösung kann nun mit Hilfe des Titre's derselben die in der titrierten Flüssigkeit vorhanden gewesene Menge von Indigblau und somit der Procentgehalt des Indigo an demselben, gerechnet werden. 1 Mol. Indigotin braucht 2 O (Sauerstoff) zu seiner Oxydation; 2 O sind im Stande 4 Fe (Eisen) zu oxydieren. Daraus folgt, dass 4 Fe einem Mol. Indigotin äquivalent sind; das Verhältnis zwischen Eisen und Indigotin ist daher:

1 Fe äquivalent 1·1696 Indigotin.

Diese Methode hat, wie alle Oxydationsmethoden den Nachtheil, dass sie immer zu hohe Resultate gibt; auch ist der Endpunkt

---

[1]) Will man nach dieser Methode gute Resultate erhalten, so muss auch die Sulfurierung immer unter genau denselben Umständen vorgenommen werden; siehe Ulzer, Mitth. d. technol. Gew.- Museum. Neue Folge I. Jahrgang 1891 S. 180.

der Reaction, besonders bei unreinen Indigos, sehr schwer richtig zu treffen, da durch das fast in jedem Indigo vorhandene Indigroth die titrierte Lösung selten rein gelb, sondern immer mehr oder weniger röthlich gefärbt erscheint.

Dieser Endpunkt ist auch von manchen Nebenumständen abhängig; so z. B. tritt er immer früher ein, wenn man die zu titrierende Lösung stark bewegt; auch der Verdünnungsgrad der Lösung ist diesbezüglich von merklichem Einfluss.[1])

Dessenungeachtet ist von allen bisher bekannten Methoden zur Indigobestimmung die Chamäleonmethode jene, die sich der größten Verbreitung und Beliebtheit erfreut. Nach einem Übereinkommen mehrerer Firmen, wird die Mohr'sche Methode, wenn es sich um die Wertbestimmung von Indigo zur Carminfabrication handelt, in folgender Modification ausgeführt: Man bringt 1 *gr* Indigo in ein kleines Becherglas von cca. 50 cm^3 Inhalt, gießt 8 cm^3 Schwefelsäure von 10 % Anhydridgehalt darüber, rührt um und erwärmt auf 50 ° C. Nach 2—3 Stunden ist die Sulfurierung beendet und wird dann wie gewöhnlich titriert.

Einer Modification dieser Methode sei hier noch gedacht. Rawson[2]) schlug nämlich vor, einen bestimmten Theil der Lösung des Indigo in Schwefelsäure mit Kochsalz zu versetzen, den abgeschiedenen Indigcarmin, nach den Filtrieren und Waschen mit kochsalzhältigem Wasser aufzulösen und zu titrieren. Es ist aber bei dieser Art der Bestimmung eine Correctur des erhaltenen Resultates nothwendig, da Indigcarmin in kochsalzhältigem Wasser nicht absolut unlöslich ist.

2. Methoden, die auf der Reindarstellung des Indigotin's, aus dem Indigo der untersucht werden soll, beruhen.

Hier ist vor allem das alte Berzelius'sche Verfahren zu nennen, nach welchem durch successive Behandlung des zu prüfenden Indigo's mit Wasser, Alcohol, verdünnten Säuren und Alkalien, alle in demselben enthaltenen Verunreinigungen (mit Ausnahme der Aschebestandtheile) entfernt und der hiebei erhaltene Rückstand gewogen wird; von dem Gewichte desselben hat man dann noch das der

---

[1]) Skalweit Repert. analyt. Chem. 4, 247.

[2]) Chem. News, 51, 255.

mineralischen Substanzen abzuziehen, deren Menge durch Glühen leicht ermittelt werden kann. [1])

Stein [2]) extrahiert eine Probe des zu untersuchenden Indigo mit Theeröl, wobei Indigleim und die Aschebestandtheile ungelöst bleiben; aus der Lösung wird das Indigblau mit Äther abgeschieden und gewogen.

Eine von M. Hönig [3]) publicierte Methode besteht im Folgenden: Eine gewogene Indigoprobe wird mit Anilin extrahiert und diese Lösung zur Krystallisation gebracht, wobei alle Bestandtheile, mit Ausnahme des Indigotin's, gelöst bleiben. Für die Löslichkeit des Indigotin's in Anilin wird eine Correctur genommen und die ausgeschiedenen Krystalle gewogen.

Alle diese Methoden eignen sich mehr zur Darstellung von reinem Indigblau als zu seiner Wertbestimmung.

Eine Reihe von anderen Methoden, die man als Reductionsmethoden bezeichnen kann, bestehen dem Wesen nach im Folgenden: Es wird eine gewogene Menge des feingepulverten Indigo mit Hilfe eines Reductionsmittels in lösliches Indigweiß überführt, von dieser Lösung ein aliquoter Theil in ein anderes Gefäß gebracht und hier das Indigotin durch Oxydation niedergeschlagen; dann wird filtriert, gewaschen, getrocknet und gewogen.

Bei dem Auflösen, resp. Reducieren des Indigo sind natürlich alle Vorsichtsmaßregeln zu gebrauchen, um eine vorzeitige Oxydation der Lösung hintanzuhalten.

Als Reductionsmittel können jene Substanzen, die zum Ansetzen der Küpen dienen, verwendet werden. Zu diesem Zwecke ist von Berzelius [4]) das Reductionsmittel der Vitriolküpe — Eisenvitriol und Kalk, — von Dana [5]) Natronlauge und Zinnchlorür, von F. A. Owen [6]) Natronlauge und metallisches Zink, endlich in

---

[1]) Schützenberger, die Farbstoffe, Bd. II, 526.

[2]) Die Prüfung der Zeugfarben.

[3]) Ztsch. f angew. Chem. 1889, pg. 280; vergleiche auch: Ulzer, Mittheilungen des technol. Gew.-Museum 1891, Neue Folge, I. Jahrg. p. 181.

[4]) Siehe dessen Lehrbuch; ferner Pringle, Ann. des Arts et Manufactures, T. VI, pg. 214. — Siehe auch Ullgren, in Dingler's Polyt. Journ. 179, 457 und Leuchs: Journ. prakt. Chem 105, 107. und Voeller, Ztsch. f. angew. Chem. 1891, 110.

[5]) Jahrb. f. prakt. Chem., Bd. 26, pg. 398.

[6]) Journ. Am. Soc. 10, pg. 178, Vergleiche auch: Ulzer, Mittheilungen d. techn. Gew.-Museums, Wien, 1891, Neue Folge, I. Jahrg., p. 182.

neuerer Zeit auch das hydroschwefligsaure Natron von Schützenberger empfohlen worden (siehe auch pg. 83 dieses Buches).

Da von allen, im käuflichen Indigo enthaltenen Substanzen, nur die Farbstoffe die Eigenschaft, eine Küpe zu geben, besitzen, so wird nach den obigen Methoden thatsächlich nur das eigentlich Wertvolle des Indigo bestimmt, was als ein entschiedener Vortheil gegenüber den Oxydationsmethoden zu bezeichnen ist. Hierin liegt aber zu gleicher Zeit ihr Fehler, indem eben diese Farbstoffe (Indigroth und -braun) mit dem Indigblau gewogen und als gleichwertig in Rechnung gebracht werden, was sie thatsächlich nicht sind.

Diesem Umstande ist bei einer andern, zuerst von Fritzsche[1]) vorgeschlagenen Methode Rechnung getragen, bei welcher die Reduction des Indigo durch ein Gemisch von Traubenzucker, Alcohol und Alkalilauge vorgenommen wird.

Durch dieses Reductionsmittel werden zwar alle drei, im Indigo des Handels vorkommenden Farbstoffe in Lösung gebracht, bei der nachfolgenden Oxydation hingegen, wird infolge der Löslichkeit des Indigroth in Alkohol, und des Indigbraun in Alkalilauge, bloß Indigotin ausgeschieden, so dass nach dieser Methode nur dieses allein bestimmt wird.

Bei der wirklichen Durchführung der Methode nimmt man aber, um eine vollständige Abscheidung des Indigotins leichter herbeizuführen, die Oxydation in saurer Lösung vor, so dass das Indigbraun auch mit abgeschieden und später mit dem Indigotin gewogen wird.

Der Fehler, den man aber dadurch begeht, ist nicht groß, weil das Indigbraun immer nur in geringer Menge im käuflichen Indigo enthalten ist.

Viel größer ist jener, der dadurch entsteht, dass sich durch eine zu weit gehende Reduction ein Theil des Indigotin's der späteren Ausscheidung entzieht; die Resultate fallen daher immer zu niedrig aus.

---

[1]) Journ. pr. Ch. Bd. 28, pg. 16, u. 193. Dingler, Polyt. Journ. 1842, 86, 306, Siehe ferner Rau, Journ. Am. Chem. Soc. 7, 16; und Mohr's Titriermethoden von Classen, VI. Auflage, 304.

Diese Methode ist von Rau [1]), G. Mannley [2]) u. A. modificiert worden und soll in der Form, in welcher sie Rau empfiehlt, im Folgenden beschrieben werden: 1·5—2 *gr* des zu untersuchenden Indigo's werden in eine Erlenmeyer'sche Kochflasche von etwa 250 *cm*³ Inhalt gebracht. Durch die eine Öffnung des die Kochflasche verschließenden Gummistopfens geht eine rechtwinklig gebogene, mit einem Glashahne versehene Röhre, welche unterhalb des Stopfens abgeschnitten ist; und durch die andere Öffnung ein heberartig gebogenes Glasrohr, welches in einiger Höhe über dem Boden der Kochflasche in einem Trichterchen endigt. Das Trichterchen ist mit Glaswolle lose zugestopft. Nachdem das Gewicht des Apparates bestimmt worden ist, fügt man zu dem Indigo 15—20 *cm*³ 40 proc. Natronlauge, 60 *cm*³ Wasser, etwa 125 *cm*³ 90proc. Alkohol und 3—4 *gr* Traubenzucker, wiegt den gefüllten Apparat und erwärmt denselben dann eine halbe Stunde lang in einem Wasserbade, das jedoch nicht kochend sein darf; man öffnet zuweilen auf kurze Zeit den Glashahn, um den Druck in dem Apparate zu beseitigen.

Das Indigblau wird reduciert zu Indigweiß, welches sich auflöst und die Flüssigkeit nimmt nach und nach eine rothe Färbung (vom Indigroth herrührend) an, während sich die unlöslichen Stoffe am Boden der Flasche ansammeln. Nachdem der Inhalt der Flasche erkaltet ist, lässt man durch das Heberrohr einen Theil der klaren Flüssigkeit in ein Becherglas fließen, was man so bewirkt, dass man durch das zweite mit Glashahn versehene Rohr, Leuchtgas einströmen lässt. Durch Zurückwägen des Apparates kann man das Gewicht der abgelassenen Flüssigkeit ermitteln.

Durch die letztere wird zuerst Kohlensäure und hierauf Luft geleitet, wodurch Indigblau abgeschieden wird. Diese Abscheidung kann durch Ansäuern der Flüssigkeit befördert werden. Der Niederschlag wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit heißem Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure, schließlich wieder mit Wasser gewaschen, bei 100° C. getrocknet und gewogen.

---

[1]) Journ. Am. Chem. Soc. 7 (1885), 16. Mohr's Titriermethoden von Classen, VI. Aufl., 804.

[2]) Romens Journal 1887, Bd. 2, pag. 16. Dingler, Polyt. Journ. 1887, 263, pag. 443.

Dem Umstande, dass diese Methode nur in der Hand eines geübten Analytiker's brauchbare Resultate liefert ist es wohl zuzuschreiben, dass sie sich nur sehr geringer Verbreitung erfreut.

3. **Methoden, bei welchen man den Wert eines Indigo nach der Intensität der Färbungen, die er zu geben im Stande ist, beurtheilt.**

a) **Das Probefärben.**[1] Dieses Verfahren, welches eine ganz allgemeine Anwendung finden kann, besteht darin, dass man den zu untersuchenden Farbstoff mit einem Farbstoff gleicher Art, dessen Percentgehalt bekannt ist, in Bezug auf das Färbevermögen vergleicht. Soll also z. B. ein Farbstoff A nach dieser Methode geprüft werden, so verfährt man folgendermaßen: Ein gewogenes Stoffmuster wird mit einer bestimmten Menge einer Probe des Farbstoffes A. von bekanntem Percentgehalt, ausgefärbt; unter genau denselben Bedingungen wird nun ein gleich schweres Stoffmuster derselben Qualität mit der zu untersuchenden Probe des Farbstoffes A gefärbt, wobei man der Farbflotte soviel von demselben nach und nach zuzusetzen hat, bis die erhaltene Färbung mit der des ersten Musters vollkommen übereinstimmt. Aus der Quantität des hiezu verbrauchten Farbstoffes kann nun leicht sein Procentgehalt berechnet werden.

Beide Ausfärbungen, sowohl die mit dem als Type dienenden Farbstoffe, wie jene mit dem, der geprüft werden soll, müssen unter genau denselben Umständen: Quantität der Flotte, Temperatur, Dauer etc. vorgenommen werden.

Will man nun nach dieser Methode die Wertbestimmung eines Indigo durchführen, so färbt man ein Wollmuster mit einer Indigonormallösung, deren Gehalt man früher nach anderen Methoden genau ermittelt hat und bestimmt nun durch Ausfärben eines gleich schweren Wollmusters mit der schwefelsauren Lösung des zu untersuchenden Indigos, wie viel man von diesem der Farbflotte zusetzen muss, um eine gleich intensive Ausfärbung zu bekommen.

Die Lösung sowohl des als Type dienenden Indigos, wie jenes, der geprüft werden soll, bereitet man sich auf die pag. 123 beschriebene Weise.

---

[1]) Dieses ist zuerst von Chevreuil (Leçons de chimie appliquées à la teinture) zur Prüfung des Indigo vorgeschlagen worden.

Die Ausfärbungen sollen nach der auf pag. 88 beschriebenen Methode vorgenommen werden.

Da die Nuancen der verschiedenen Indigo's eine sehr verschiedene ist, so kann man die Bestimmung aller Sorten durch Vergleichung mit einer Normalindigolösung schwer und nur ungenau vornehmen. So ist es beispielsweise nicht möglich, einen Bengalindigo durch Vergleich mit einem Javaindigo genau zu bestimmen.

Man bereitet sich deshalb zweckmäßig mehrere Normallösungen verschiedener Sorten, etwa von Java-, Bengal- und Guatemala-Indigo, deren Farbstoffgehalt nach den früher beschriebenen Methoden auf das Genaueste ermittelt werden muss.

Hat man dann einen Javaindigo zu untersuchen, so wird man seine Ausfärbung mit jener, die der Normaljavaindigo unter den gleichen Bedingungen gibt, vergleichen; auf die gleiche Weise wird man einen Bengal mit dem Normalbengalindigo, einen Guatemala mit dem Normalguatemalaindigo, behufs Wertbestimmung, vergleichen.

Am bequemsten ist es wohl, sich mit jeder der verschiedenen Normallösungen ein für alle Mal je eine Ausfärbung zu machen, wobei die hiezu nöthige Farbstoffmenge, resp. jene, die der gefärbte Stoff aufgenommen hat, genau bestimmt werden muss.

Diese Normalmuster müssen natürlich, sollen sie nicht verblassen, stets im Dunkeln aufbewahrt werden.

Eine intensivere Färbung wie jene, die einem Gehalte von 1% an schwefelsaurem Indigo entspricht, ist nicht zu empfehlen.

Ein Nachtheil dieser Methode des Probefärbens ist der, dass beim Färben mit schwefelsaurem Indigo die Flotte nie ganz ausgezogen wird: Es bleibt immer ein Theil des Farbstoffs in Lösung. [1]) Compensiert wird dieser Fehler theilweise dadurch, dass beim Färben mit der Normalindigolösung die Flotte auch nicht auszieht und mithin eine annähernd gleiche Menge Farbstoff ebenfalls in Lösung bleibt.

Die zweite, auf einem ähnlichen Principe beruhende Methode, die diesen Fehler nicht hat und überdies einfacher und schneller durchgeführt werden kann, ist die

---

[1]) Färbt man 3·5 *gr* Wolle in einer Flotte von 300 *cc* mit 1% schwefelsaurem Indigo, so bleiben etwa 0·07% desselben in der Lösung.

b) Colorimetrische Methode[1]) Sie ist von allen Indigobestimmungsmethoden die bequemste und eignet sich insbesondere für praktische Färber.

Das Instrument, mit welchem die Bestimmungen ausgeführt werden, besteht in seiner einfachsten Form aus zwei kalibrierten Röhren von gleichem Durchmesser und gleicher Länge. In die eine kommt die Normalindigolösung, in die zweite eine gleich große Quantität der Lösung des zu untersuchenden Indigos. Die dunklere Lösung wird dann so lange verdünnt, bis beide Lösungen die gleiche Farbenintensität zeigen.

Aus dem Verhältnis ihrer Volumina lässt sich dann der Farbstoffgehalt des zu bestimmenden Indigo leicht berechnen.

Dieses Colorimeter ist zwar sehr einfach, doch kann es auf besondere Genauigkeit keinen Anspruch machen.

Wegen des sehr starken Färbevermögens der Indigolösungen muss man sich ziemlich großer Verdünnungen bedienen und können deshalb nur dann gute Resultate erzielt werden, wenn die Messungen mit dem Colorimeter wirklich exact sind.

Zu diesem Zwecke sind nun eine Anzahl von Colorimetern construiert worden, die, was Genauigkeit der damit erzielten Resultate betrifft, nichts zu wünschen übrig lassen.

Besonders empfehlenswert ist das Colorimeter von C. H. Wolff.

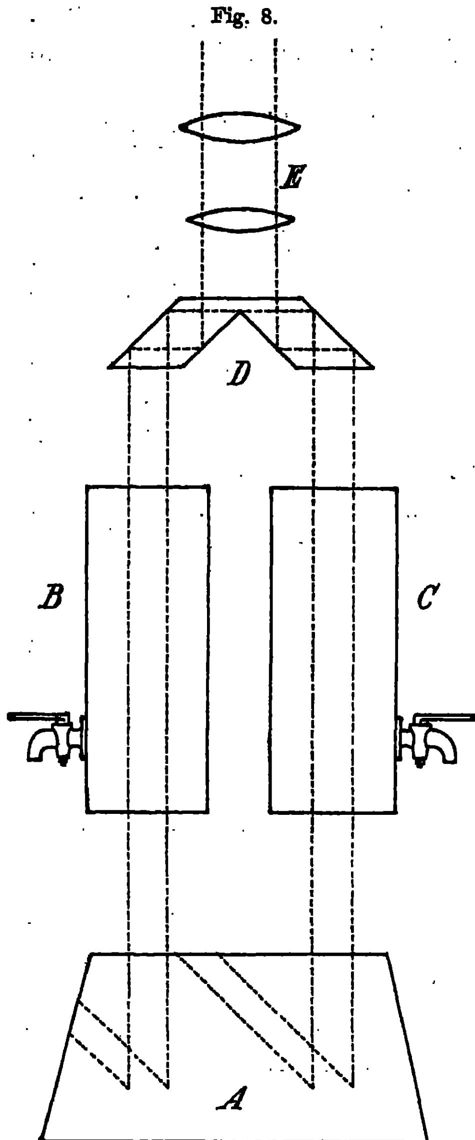
Es beruht auf der Thatsache, dass Lichtstrahlen beim Durchgehen durch eine gefärbte Flüssigkeitsschicht in ihrer Helligkeit geschwächt werden und zwar umsomehr, je concentrierter diese Flüssigkeit ist. Je größer also die Quantität des in einer Flüssigkeit befindlichen Farbstoffes ist, umso mehr wird ein durch dieselbe gehender Lichtstrahl in seiner Helligkeit geschwächt.

Zum Verständnis der Wirkungsweise des Wolff'schen Colorimeter's möge die nachstehende Skizze dienen:

---

[1]) Diese Methode ist schon im Jahre 1830 zur Wertbestimmung des Indigo verwendet worden. Näheres über dieselbe siehe: Dingler, Polyt. Journ. **27**, 54; **40**, 448. — Bolley's Handb. der chem. techn. Untersuchungen 505; Zeitschft. f. analyt. Chem. **9**, 302; Journ. f. prakt. Chem. **66**, 193; Wagner's Jahresb. d. chem. Techn. 1865, 650.

Fig. 8.



B und C sind cubicierte Cylinder, in welche die Farbstofflösungen gebracht werden; und zwar in den einen die Lösung des zu untersuchenden Indigos, in den andern die Normalindigolösung. A ist ein Beleuchtungsspiegel; D ist ein Prismenpaar, welches die beiden Strahlenbündel im Gesichtsfelde der Lupe E so vereinigt, dass die eine Hälfte des Gesichtsfeldkreises dem durch das eine, die andere Hälfte dem durch das andere Prisma gegangenen Lichte entspricht.

Die beiden Farbstofflösungen werden bis zu demselben Theilstrich in die Cylinder gefüllt und nun mit Hilfe der seitlichen Abflusshähne so eingestellt, dass beiderseits im Gesichtsfelde gleiche Helligkeit herrscht. Am besten ist es, von der concentrierteren Lösung soviel abzulassen, bis beide Flüssigkeitssäulen die gleiche Lichtabsorption ausüben.

Das Lichtabsorptionsvermögen ist nun umgekehrt proportional der Dicke der Schichte, welche die Lichtstrahlen zu durchlaufen haben. Ist es z. B. zur Herstellung gleicher Helligkeit in den beiden Hälften des Gesichtsfeldes nöthig, der einen Flüssigkeitssäule nur die halbe Höhe von derjenigen der

andern zu geben, so kann man daraus schließen, dass die Flüssigkeit von der halben Höhe ein doppelt so großes Absorptionsvermögen besitzt, als die andere.

Da nun die lichtabsorbierende Kraft einer Flüssigkeit in directem Verhältnis zu ihrer Concentration steht, so besteht, wenn mit H und H' die Höhe der beiden Flüssigkeiten in den Cylindern B und C; mit C und C' die Concentrationen derselben bezeichnet werden, folgende einfache Beziehung:

$$C : C' = H' : H$$

Mit Hilfe dieser Proportion kann nun leicht der Farbstoffgehalt des untersuchten Indigo's gerechnet werden.

Noch genauer als nach der eben beschriebenen Methode kann eine solche colorimetrische Bestimmung mit Hilfe des sogenannten Polarisationscolorimeters ausgeführt werden.

Was diesen Apparat anbelangt, so kann für diejenigen, die sich dafür, wie überhaupt für colorimetrische Bestimmungsmethoden interessieren, das kürzlich erschienene Buch „Colorimetrie und quantitative Spektralanalyse“ von Dr. Gerhard Krüss und Dr. Hugo Krüss [1]) bestens empfohlen werden.

Spektralanalytische Methode. Diese Methode, welche insbesondere von C. H. Wolff [2]) ausgearbeitet wurde, ist jene, die wissenschaftlich am höchsten steht.

Man kann mit Hilfe derselben qualitative und quantitative Indigobestimmungen in Fällen durchführen, wo alle anderen Methoden nicht verwendbar sind; so z. B. in Farbstoffgemischen.

Es wird dies dadurch möglich, dass man nicht die gesammte, durch eine Flüssigkeit fallende Lichtmenge zur Untersuchung benutzt, sondern nur einen homogenen Theil derselben, indem man durch ein Spektroskop das Licht in seine einzelnen Componenten zerlegt.

Durch Feststellung der Lage der Absorptionsstreifen wird die qualitative, durch Messung der Lichtstärke in den Regionen der Lichtabsorption die quantitative Bestimmung ermöglicht.

Ein näheres Eingehen auf diese Methode würde hier wohl nicht am Platze sein und muss daher diesbezüglich auf das bereits oben citierte Buch von G. und H. Krüss, ferner auf die Arbeiten von Wolff über diesen Gegenstand verwiesen werden.

---

[1]) Verlag von Leopold Voss, Hamburg und Leipzig, 1891.

[2]) Ztschr. f. anal. Ch. 17, 65, 23, 92.

Die Chemie des Indigo.

Das Indigblau ist kein directes Erzeugnis des pflanzlichen Stoffwechsels, denn der Saft der indigoliefernden Pflanzen ist ursprünglich farblos; erst wenn man ihn der Luft aussetzt, geht er durch Gelb und Grün in Blau über.[1] Nach der, lange für richtig gehaltenen Ansicht von Chevreuil und von Girardin und Preisser, befindet sich der Indigo in der Pflanze in Form von Indigweiß. Nun hat aber Schunk darauf aufmerksam gemacht, dass das Indigweiß nur in alkalischen Flüssigkeiten löslich ist. Da nun die Pflanzensäfte sauer sind, so kann dasselbe unmöglich darin gelöst sein. Außerdem fand Schunk, dass Isatis tinctoria ein farbloses Glucosid enthält,[2]) das er Indican nannte und welches bei der Zersetzung Indigoblau liefert. Höchst wahrscheinlich kommt nun dieses Indican nicht bloß in Isatis tinctoria, sondern auch in den Indigoferaarten und im Allgemeinen in allen Indigopflanzen vor.

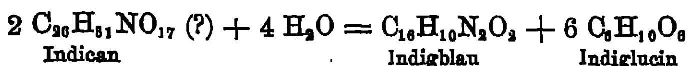
Auf welche Weise diese Substanz von den Pflanzen gebildet wird, darüber ist nichts bekannt. Nach einer von Baeyer ausgesprochenen Vermuthung könnte sie (respect. das Indigblau), durch Einwirkung eines besonderen Indigofermentes auf das Eiweiß der Pflanze entstehen.

---

[1]) Merkwürdig und erwähnenswert ist das blaue Pigment der Genipafrucht, die von dem Baume Gardenia Genipa abstammt. Diese Frucht ist in Gestalt und Größe einer Citrone ähnlich und enthält im unreifen Zustande einen farblosen Saft, welcher durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft, direct ohne Zwischenstufen in ein sattes Blau übergeht. Die wilden Stämme von Guyana und Brasilien färben ihre Haut damit und ist diese Färbung so dauerhaft wie die mit Indigo erzeugte. Auch Baumwollstoffe färben sich mit diesem Saft getränkt an der Luft tief blau. Ob dieser Farbstoff mit Indigblau identisch ist, ist nicht bekannt.

[2]) Schunk Phil. Mag. [4] 10, p. 73, 15 pag. 29; 117, p. 283; Jahresb. 1855, pag. 660 ff.; 1858, pag. 465. — Polytechn. Centralbl. 1856, pag. 229. Chem. Centralbl. 1858, pag. 226. — J. f. pr. Ch. Bd. LXXIV, pag. 99 und 174.

Der chemische Vorgang bei der Gewinnung des Indigo aus den Pflanzen beruht nun auf einer Zersetzung dieses Glucosid's, des Indican's. Erhitzt man diese Substanz mit verdünnten Mineralsäuren, so zerfällt sie analog den übrigen, Glucoside genannten Körpern in eine Zuckerart Indiglucin und in Indigblau, welche Spaltung sich durch folgende Gleichung veranschaulichen lässt:



$$2\ C_{26}H_{31}NO_{17}\ (?) + 4\ H_2O = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 6\ C_6H_{10}O_6$$

Indican — Indigblau — Indiglucin

Unter Wasseraufnahme spaltet sich also das Indican in seine zwei Componenten, in Indigblau und Indiglucin.

Gleichzeitig entstehen Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure (Propionsäure?) und — hauptsächlich wenn die Indicanlösung nicht frisch ist, oder vorher gekocht wurde — ein dem Indigblau isomerer Körper, das Indirubin.

Übertragen wir nun dies auf den Vorgang bei der Gewinnung des Indigo aus den Pflanzen, so lässt sich dieser folgendermaßen erklären: Durch das Einweichen der Pflanzen in Wasser wird das in denselben fertig gebildete Indican gelöst und durch die Gährungsproducte in Indigblau und in Indiglucin gespalten. Durch einen Reductionsvorgang, an dem sich wahrscheinlich das Indiglucin in hervorragender Weise betheiligt, wird das unlösliche Indigblau in lösliches Indigweiß überführt, das in den Schlagkufen wieder zu Indigblau oxydiert wird.

Unterwirft man frisch dargestelltes Indican der Einwirkung von Oxalsäure, so geht die Spaltung des Indicans in Indigblau und Indiglucin sehr glatt von Statten, während man unter anderen Umständen, außer den bereits erwähnten Substanzen, noch eine Reihe von Körpern in größerer oder geringerer Menge als Reactionsproducte nachweisen kann, die im Folgenden kurz besprochen werden sollen.

Behandelt man den, durch Einwirkung von Säuren auf Indican entstehenden Niederschlag mit verdünnter Natronlauge, so erhält man eine Lösung, aus der Salzsäure dunkelbraune Flocken ausfällt. Beim Ausziehen derselben mit alkoholischem Ammoniak hinterbleibt dunkelbraunes, in Wasser und Alcohol unlösliches Indihumin ($C_{10}H_9NO_3$?); aus der erhaltenen Lösung fällt Essigsäure Indifuscin (und Indifuscon) als dunkelrothbraunes Pulver, während ein dunkel-

braunes Harz, *Indiretin*, gelöst bleibt. Der nach dem Ausziehen mit Natronlauge zurückbleibende, blaupurpurne Rückstand enthält außer Indigblau und Indirubin noch einen rothgelben, harzartigen Körper, *Indifulvin*.

Keine dieser Substanzen, mit Ausnahme des *Indigblau's* und Indirubins, trägt den Charakter einer einheitlichen, chemischen Verbindung, weshalb von ihrer näheren Beschreibung abgesehen und auf die betreffende Originalabhandlung verwiesen werden muss.[1]

Indican $C_{26}H_{31}NO_{17}$ (?)

Diese Substanz kann auf folgende Weise dargestellt werden:

Die getrockneten und gepulverten Blätter von Isatis tinctoria werden in der Kälte mit Alcohol ausgezogen, das dunkelgrüne Extract mit etwas Wasser versetzt und bei niedriger Temperatur (10°), mit Hilfe eines Luftstroms, verdunstet. Der braune, wässerige Rückstand wird filtriert und das Filtrat mit frisch gefälltem Kupferoxyd digeriert, filtriert und nach Entfernung des gelösten Kupfers durch Schwefelwasserstoff, bei niedriger Temperatur verdunstet. Der zurückbleibende dunkelbraune Syrup wird mit kaltem Alcohol ausgezogen und diese Lösung mit dem doppelten Volum Äther versetzt, einige Stunden stehen gelassen, filtriert und das Filtrat verdunstet. Es hinterbleibt das Indican als hellbrauner Syrup, welcher noch etwas Fett enthält. Das Indican kann nicht ohne Zersetzung getrocknet werden; es ist leicht löslich in Wasser, Alcohol und Äther; diese Lösungen sind gelb gefärbt und haben einen bitteren Geschmack. Die alkoholische Lösung gibt mit Bleiacetat einen schwefelgelben Niederschlag; die wässrige Lösung wird durch Bleiacetat erst nach Zusatz von Ammoniak gefällt. Das Indican ist ein außerordentlich leicht zersetzbarer Körper, weshalb seine, oben angegebene, von Schunk berechnete Formel hypothetisch ist. Bereits beim Verdunsten der wässerigen Lösung in der Kälte verändert sich ein Theil und beim Erwärmen erleidet es eine vollständige Zersetzung. Die hiebei auftretenden Zersetzungsproducte, sowie die durch Einwirkung von Alkalien entstehenden, sind sehr zahlreich.

Behandelt man beispielsweise das Indican in der Kälte mit Barytwasser, so tritt als erstes Spaltungsproduct ein demselben sehr

[1] Schunk l. c.

ähnlicher Körper auf, das Indicanin, welches sich beim Kochen mit verdünnten Säuren in Indirubin und Indiglucin zu spalten scheint.

Bei längerer Einwirkung, oder beim Kochen der wässerigen Lösung, entstehen eine ganze Reihe von amorphen Substanzen:

Oxindicanin, Oxindicasin, Indicasin und Indiretin.

Auch diese Substanzen sind nicht als einheitliche chemische Verbindungen aufzufassen.

Die in thierischen Secreten, besonders im Harn vorkommende Verbindung, welche durch Einwirkung von sauren Oxydationsmitteln Indigblau abspaltet, wurde lange Zeit für identisch mit dem Indican der Pflanzen gehalten; selbst heute noch wird sie, besonders in medicinischen Schriften, Indican genannt. Nach neueren Untersuchungen ist sie jedoch als indoxylschwefelsaures Kali erkannt. [1])

Die Reaction, mittelst welcher man diese Verbindung, resp. den Indigo im Harn nachweist, wird allgemein die Indicanprobe genannt. Dieselbe ist, in der Form, in welcher man sie heute ausführt, zuerst von Jaffé [2]) vorgeschlagen und später von Stockvis modificiert worden.

Man nimmt einige Cubikcentimeter des Harns, den man auf Indigo untersuchen will, versetzt ihn mit demselben Volumen concentrierter Salzsäure und fügt dann vorsichtig eine Lösung eines unterchlorigsauren Salzes [3]) hinzu; bei Gegenwart von Indigo tritt Blaufärbung auf. Da durch einen Überschuss von unterchloriger Säure leicht der Indigo vollständig oxydiert werden könnte, so fügt man noch, vor dem Versetzen mit dem unterchlorigsaurem Salz, Chloroform (Stockvis) hinzu, welches den Indigo sofort nach seiner Ausscheidung mit blauer Farbe auflöst.

Bei größeren Mengen von Indigo im Harn kann der Erstere durch bloßes Kochen mit Salzsäure abgeschieden und an der blauen Farbe erkannt werden.

---

[1]) Baumann u. Brieger, Zeitschrift f. physiol. Chem. 3, 254.

[2]) Fresenius, Ztsch. f. anal. Chem. 10, 126. Siehe auch: Senator, Centralbl. f. d. medic. Wissenschft. 1877, Nr. 20—22.

[3]) Obermayer schlägt Eisenchlorid vor: Wiener klinische Wochenschrift, 1890, pag. 176. Vergleiche übrigens auch Fresenius, Ztschrft. f. anal. Chem. 19, 255.

Indigblau (Indigotin) $C_{16}H_{10}N_2O_2$.

Das Indigblau bildet auf nassem Wege dargestellt, ein amorphes, dunkelblaues Pulver, das einen Stich ins Purpurrothe zeigt und beim Drücken oder Reiben beinahe metallisch kupferglänzend wird. Das sublimierte Indigotin bildet purpurfarbene, stark dichroitische, blätterige Krystalle, die dem rhombischen System angehören [1]): a : b : c = 0·7883 : 1 : 0·7256. Prismenwinkel

$$(110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 76^0\,30' \; (011) \; (0\bar{1}\bar{1}) = 108.$$

Das Indigblau ist geschmack- und geruchlos und ohne Einwirkung auf Lackmuspapier. Es ist vollständig unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, unlöslich in der Kälte in Methyl- und Äthylalcohol, [2]) beim Kochen löst sich eine geringe Menge mit rein blauer Farbe; es löst sich in geringer Menge beim Erhitzen in Amylalcohol, Aceton, Chloralhydrat, ferner in Ricinusöl, Terpentinöl, Copaïva-, Cedern- und Lavendelöl, in Bienenwachs, japanesischem Wachs und Carnaubawachs. [3]) Aus heißem Terpentinöl krystallisiert es in prachtvollen, lasurblauen, sanduhrförmigen Krystallen; aus siedendem Paraffin, [4]) in welchem es sich mit der rothen Farbe des Dampfes löst, in rosettenförmig gruppierten Büscheln. Etwas reichlicher löst es sich in Chloroform [5]) und Essigsäureanhydrid, reichlich in heißem Anilin, aus dem es sich beim Erkalten in schönen tiefblauen Krystallen mit kupferrothem Metallglanz abscheidet. [6])

Ähnlich verhält es sich gegen Nitrobenzol [7]) und Phenol. [8]) In kalter concentrierter Schwefelsäure löst es sich unverändert mit gelbgrüner Farbe, die bei längerem Stehen, oder schneller beim Erwärmen, unter Bildung von Indigschwefelsäure in reines Blau umschlägt. Die Lösungen des Indigotin's zeigen im Spektroskop

---

[1]) Miller, Pogg. Ann. 28. S. 559.

[2]) Méhu, Chem. Centr. 1872, S. 87.

[3]) Jakobsen, Jahresb. über die Fortschritte der Chemie 1872, 682 u. Chem. News. 26, pag. 284.

[4]) Wartha, Berl. Ber. 4, 334.

[5]) Stockvis, N. Rep. Pharm. 17, pag. 750.

[6]) Aguiar, Bayer: Ann. Chem. Pharm. 157, 367.

[7]) Jakobsen, Chem. News. 26, pag. 284.

[8]) Méhu, Chem. Centr. 1872, pag. 87.

einen sehr charakteristischen Absorptionsstreifen [1]) zwischen D und d, der nach Roth hin scharf begrenzt ist. Dieses Verhalten gestattet das Indigblau von ähnlichen blauen Farbstoffen sicher und leicht zu unterscheiden. [2]) Am besten eignet sich hiezu eine Lösung in Chloroform.

Beim Erhitzen verflüchtigt sich das Indigblau in purpurfarbenen Dämpfen. Lässt man es fein gepulvert auf eine erhitzte Silberplatte fallen, so verflüchtigt es sich vollständig [3]), während es in geschlossenen Gefäßen erhitzt, stets einen Rückstand hinterlässt. Dagegen gelingt es leicht unter vermindertem Druck, reines Indigotin ohne Zersetzung zu vergasen. [4]) Die Dampfdichte wurde so von Sommaruga (bei 60 bis 80 *mm* Druck und der Temperatur des siedenden Schwefels) im Mittel zu 9·45 gefunden ($C_{16} H_{10} N_2 O_2$ = 9·05). Nach den Angaben von Crum [5]) soll Indigotin bereits bei 290° sublimieren.

Zersetzungen.

Bei der trocknen Destillation erhält man neben ein wenig unzersetzt sublimierter Substanz, kohlensaures und blausaures Ammoniak, Anilin und brenzliche Öle, während viel Kohle zurückbleibt. [6]) Auf glühende Kohlen geworfen verbreitet Indigblau einen sehr charakteristischen aromatischen Geruch und verbrennt hiebei mit hellleuchtender Flamme.

Chlor ist zwischen 0° und 100° C. ohne Einwirkung auf trockenes Indigblau. Wird es hingegen in Wasser suspendiert, so wird es beim Durchleiten von Chlor ohne Gasentwicklung schnell zerstört; die Farbe geht hiebei durch Graugrün in Gelb über und

---

[1]) Vogel, Praktische Spectralanalyse, S. 284.

[2]) Wie man Indigblau auf der Faser nachweist, ist in einem eigenen Capitel beschrieben worden. Zur Nachweisung desselben im Wein verfährt man nach Gautier (Fresenius, Zeitschrift f. anal. Chem. 1882, 431) folgendermaßen: Man fällt mit Gelatinlösung, filtriert und wäscht mit Wasser und Alcohol; bei Gegenwart von Indigo färben sich die Waschwässer blau. Selbstverständlich ist auch hier das spektroskopische Verfahren empfehlenswerter.

[3]) Dumas Ann. ch. phys. [2] 63, pag. 265, [3] 2 pag. 204; J. pr. Chem. 10 pag. 222, 24 pag. 193.

[4]) Sommaruga Ann. Ch. Pharm. 159, pag. 312.

[5]) Phil. Ann. 5, pag. 81.

[6]) ebendaselbst.

die Flüssigkeit enthält dann hauptsächlich neben Trichlorphenol und Trichloranilin, Chlorisatin und Dichlorisatin, mit geringen Mengen eines braunen Harzes verunreinigt.[1])

Brom wirkt auf analoge Weise ein.[2]) Jod zersetzt erst beim Erhitzen.[3])

Chlorsaures Kali und Salzsäure[4]) wirken rasch zerstörend.

Mit Salpetersäure behandelt entstehen nach einander Isatin, Nitrosalicylsäure und endlich Pikrinsäure.

Oxydationsmittel führen Indigotin in Isatin über, welches bei weiterer Einwirkung natürlich auch zerstört wird. Mit Hülfe von verdünnter Salpetersäure, Chromsäure, Ozon,[5]) Chlor- oder Bromwasser erhält man nur etwa 25% der theoretischen Ausbeute an Isatin, da sich hiebei ziemlich viel eines braunen Harzes bildet.

Entfärbt wird das Indigblau noch durch folgende Oxydationsmittel: Kaliummanganat und Kaliumpermanganat,[6]) Ferricyankalium[7]) Bleisuperoxyd,[8]) Osmiumsäure[9]) etc. Ja sogar Eisenoxydsalze zerstören die Farbe der Indigosolution.[10]) Die hiebei entstehenden Producte sind jedoch nicht näher untersucht.

Beim Erhitzen mit Kali auf 300° entsteht Salicylsäure.[11])

Kalilauge in verdünntem Zustande greift selbst bei längerem Kochen Indigotin wenig an; concentrierte, vom specifischen Gewicht 1·45 löst es jedoch beim Erhitzen zu einer braunen Flüssigkeit, die an der Luft, nach dem Verdünnen mit Wasser, Indigblau unverändert absetzt; in der Lösung findet man aber isatinsaures Kali. Die Wirkung der Kalilauge ist daher eine doppelte, indem sie das Indigblau einerseits zu Isatin oxydiert, andererseits zu Indigweiß

---

[1]) Erdmann J. pr. Ch. 19, pag. 321, 24, pag. 3.
[2]) ebendaselbst.
[3]) Berzelius, Lehrb. 4. Auflage 7.
[4]) A. W. Hoffmann, Ann. Ch. Pharm. 53, pag. 11.
[5]) Erdmann J. pr. Chem. 71, pag. 209.
[6]) Lefort, Rev. scient. 16, pag. 358.
[7]) Ullgren, Ann. Ch. Pharm. 136, pag. 96.
[8]) Erdmann J. pr. Chem. 19, pag. 321, 24, pag. 3.
[9]) Buttlerow, J. pr. Chem. 56, pag. 278.
[10]) Margari, Gaz. chim. ital. 13, 375.
[11]) Cahour, Ann. chim. phys. [3] 13, 113.

reduciert, welches letztere durch Oxydation an der Luft wieder in Indigblau übergeht.[1])

In der Kalischmelze erhält man Anthranilsäure, als Zersetzungsproduct der vorher gebildeten Isatinsäure,[2]) unter gleichzeitiger Entwicklung von Wasserstoff. Viel glatter geht diese Umwandlung vor sich, wenn man Indigotin mit einer Kalilauge vom specifischen Gewichte 1·45 und etwas Braunstein kocht, [3]) wobei zugleich Ameisensäure entsteht. Mit Kali destilliert, entsteht Anilin.[4])

Concentrierte Schwefelsäure verwandelt das Indigotin beim Erhitzen in verschiedene Sulfosäuren. Je nach der Dauer der Einwirkung, der Temperatur und der Concentration der Schwefelsäure bilden sich dabei verschiedene, nur zum Theil untersuchte Derivate.

Schwefelsäureanhydrid in Dampfform über Indigblau geleitet, verwandelt dasselbe in eine schön rothe Flüssigkeit, die nach einiger Zeit erstarrt. Dieselbe löst sich in Schwefelsäure mit violetter, in Wasser(unter Abscheidung von etwas Kohle) mit blauer Farbe.[5])

Durch Jodwasserstoffsäure wird Indigblau bei längerer Einwirkung und höherer Temperatur vollkommen reduciert. Bei längerem Erhitzen mit 80 Th. Jodwasserstoffsäure vom specif. Gew. 2·0 auf 280° C. entsteht neben etwas Octan und schwarzen amorphen Massen, hauptsächlich Heptan und Methan.[6])

Durch gelinde Reductionsmittel endlich, wird es in lösliches Indigweiß verwandelt, das durch die schwächsten Oxydationsmittel wieder in Indigblau überführt werden kann. Dies ist wohl die praktisch wichtigste Eigenschaft des Indigblaus, da auf derselben das ganze Küpenfärben beruht.

Darstellung.

Um Indigblau in chemisch reinem Zustande darzustellen, geht man zweckmäßig vom käuflichen Indigo aus.

[1]) Fritsche J. p. Chem. 28 pag 67; 28 p. 998; Ann. Chem. Pharm. 39 pag. 83 und Gerhard, Rev. scient. 10, pag. 371.

[2]) Gerhard ebendaselbst.

[3]) Liebig, Ann. Chem. Pharm. 39, pag. 91. — Böttinger, Berl. Ber. 10, 269.

[4]) Fritsche, Ann. Ch. 39, 76;

[5]) Döbereiner, J. Pharm. 6, pag. 840.

[6]) Berthelot. Bull. soc. chim. [2] 9, pag. 445.

Von den meisten Verunreinigungen, die derselbe enthält, kann er durch successive Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln, verdünnter Salzsäure, Kalilauge, Essigsäure, Alcohol und Wasser befreit werden. Der Rückstand besteht dann aus fast chemisch reinem Indigblau. Zur vollständigen Reinigung kann man entweder die Eigenschaft des Indigblaus, beim Erhitzen zu sublimieren benützen, oder man führt es durch Reductionsmittel in Indigweiß über, dessen alkalische Lösung bei der Oxydation Indigblau absetzt.

Zur Reinigung durch Sublimation wird es zweckmäßig in einem, mit der Luftpumpe evacuierten Kolben, direct mit der Gasflamme erhitzt.[1])

Auf nassem Weg erhält man Indigblau [2]) nach Fritzsche auf folgende Weise.

Man übergießt in einer 144 Th. fassenden Flasche 1 Th. Indigo und ebensoviel Traubenzucker mit heißem, 75 procentigem Alcohol, setzt $1^1/_2$ Th. einer gesättigten Lösung von Ätznatron in Alcohol hinzu, füllt die Flasche bis zum Rande mit heißem Alcohol, schließt dieselbe und lässt sie einige Zeit stehen. Das Indigblau wird durch den Traubenzucker zu Indigweiß reduciert, das sich in der alkoholischen Natronlauge mit gelbrother Farbe löst.

Nach dem Absitzen zieht man mittelst eines Hebers die klare Flüssigkeit ab, die an der Luft rasch Sauerstoff aufnimmt und Indigblau in kleinen glänzenden Nadeln absetzt, die abfiltriert und mit heißem Alcohol, dann mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung des Natriumcarbonats, schließlich mit reinem Wasser gewaschen werden.

Nach einem andern erst kürzlich publicierten [3]) Verfahren von Thos. M. Morgan verfährt man folgendermaßen: Feingepulverter und mit ungefähr seinem gleichen Gewichte Zinkstaub vermischter Indigo wird in dünnen, ungefähr zollstarken Schichten in einen Dampfapparat gebracht, der mit einem Rohr zum Eintritt und mit

---

[1]) Dumas, Ann. ch. phys. [2] **63**, pag. 265 [3] **2**, pag. 204. — J. pharm. **8**, pag. 377. Berzelius Pogg. Ann. **10**, pag. 105, 107. Laurent Ann. ch. phys. [3] **3** pag. 371.
Crum, Phil. Ann. **5**, pag. 81. — Taylor Med. gaz. 1843, pag. 130. Sommaruga; Ann. Ch. Pharm. **195**, pag. 312.

[2]) Fritzsche, Ann. Ch. Pharm. **44**, pag. 290.

[3]) Chem. Centralbl. 1891, I. Bd. pag. 76.

einem zweiten zum Austritt der Dämpfe versehen ist und außerdem eine Öffnung zur Einführung einer Lösung von schwefliger Säure hat. Die Indigomischung wird bedeckt, um das Auftropfen condensierter Dämpfe zu vermeiden. Dann treibt man durch einen raschen Dampfstrom die Luft aus und wenn dies geschehen, lässt man nur noch so viel Dampf zutreten, als nothwendig ist, um den Wiedereintritt der Luft zu verhindern. Man führt nun die Lösung der schwefligen Säure ein, wenig auf einmal und soviel als nöthig ist, um den Dampf in dem Apparat mit schwefliger Säure zu sättigen, so lange die Reduction vor sich geht; dieselbe ist in 1—2 Stunden vollendet. Die Mischung sieht dann schmutziggelb bis grünlichgelb aus und ist, wenn getrocknet, zur schnellen Oxydation nicht geneigt, so dass sie ohne Veränderung mehrere Tage aufbewahrt werden kann.

Es wird aus derselben das Indigweiß durch Holzgeist extrahiert. Die Lösung lässt nach dem Aussetzen an der Luft reines Indigotin in krystallinischer Form fallen.

Man kann Indigblau auch im amorphen Zustand auf nassem Weg erhalten, indem man käuflichen Indigo mit dem doppelten Gewicht frisch gelöschten Kalk vermengt und in einer Flasche mit 150 Th. siedendem Wasser übergießt; man setzt hierauf $^4/_3$ Eisenvitriol hinzu und lässt nun das Ganze gut verschlossen mehrere Stunden an einem warmen Ort stehen. Es entsteht durch Reduction Indigweiß, das sich in der alkalischen Flüssigkeit mit hellgelber Farbe auflöst; die Flüssigkeit wird nun abgezogen und in salzsäurehältiges Wasser gegossen. Durch Schütteln werden die durch die Salzsäure ausgeschiedenen Flocken von Indigweiß zu Indigblau oxydiert, das dann abfiltriert und gut gewaschen wird. Auf diese Weise dargestellt, enthält es häufig bischen Schwefel, der von der Reduction des Eisenvitriols durch die organischen Substanzen des Indigo herrührt, und muss dann noch warm mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und dann getrocknet werden. [1])

I n d i r u b i n [2]) (früher Indigpurpurin genannt).

---

[1]) Dumas, Ann. phys. [2] **63**, pag. 265, [3] **2** pag. 204; J. pr. Chem. **10**, pag. 222, **24** pag. 193.

[2]) Brom- und Nitrosubstitutionsproducte dieses Körpers sind von Baeyer dargestellt worden.

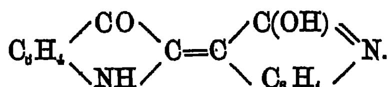
Dieser mit Indigblau isomere Körper bildet sich aus einer zum Theil schon zersetzten Lösung von Indican und ist wahrscheinlich das Spaltungsproduct des schon erwähnten Indicanin's. Das von Berzelius aus käuflichem Indigo isolierte Indigroth enthält als Hauptbestandtheil Indirubin.

Das Indirubin ist ein braunes Pulver, das sich von Indigblau besonders durch seine Löslichkeit in Alcohol, Eisessig, Äther etc. unterscheidet. In Alcohol löst es sich mit purpurrother Farbe, aus welcher Lösung es durch Wasser in Form von krystallinischen blauen Flocken abgeschieden wird. Es kann vom Indigblau unter andern auch durch das völlig verschiedene Verhalten seiner Lösungen im Spectralapparat unterschieden werden. Wie dieses verflüchtigt es sich beim Erhitzen in rothen Dämpfen und sublimiert in purpurrothen Nadeln.

Gegen Oxydationsmittel ist es widerstandsfähiger als Indigblau.

Bei der Reduction gibt es eine Küpe, unter Bildung von Indirubinweiß; bei längerer Reduction entstehen Indigblau, Indol und Indileucin.

Seine hypothetische Structurformel ist



Es entsteht durch Versetzen einer Lösung von Indoxyl (C_8H_7NO) und Isatin ($C_8H_5.NO_2$) in Alcohol, mit Soda [1]).

Außer dieser Darstellung aus Isatin kann es noch auf folgende Weise gewonnen werden: Die aus 1 Th. Indoxylsäureäthylester erhaltene Indoxylsäure wird mit 100 Th. Wasser aufgekocht, und die gebildete, filtrierte Indoxyllösung in eine kochende Lösung von $^3/_4$ Th. Isatin in 150 Th. Wasser gegossen. Dann gibt man etwas Sodalösung hinzu und wäscht das ausgefallene Indirubin mit heißem Wasser. [2])

Auch durch die Thätigkeit des thierischen Organismus scheint nach den Fütterungsversuchen [3]), die Niggeler auf Nencki's Veranlassung anstellte, Indirubin, oder ein demselben sehr ähnlicher Farbstoff gebildet zu werden.

---

[1]) Baeyer. Berl. Ber. 14, 1745.
[2]) Forrer. Berl. Ber. 17, 976.
[3]) Berl. Ber. VII, 1593.

Indiglucin ($C_6H_{10}O_6$)

bildet sich, wie schon erwähnt, bei der Spaltung des Indican's und ist hiebei in der wässerigen, vom Indigblau und Indirubin abfiltrierten Mutterlauge enthalten. Es kann daraus nach Entfernung der Säure, durch Fällen mit Bleiacetat und Ammoniak und Zersetzen des entstandenen Niederschlags mit Schwefelwasserstoff als blassgelber Syrup erhalten werden. Es besitzt einen süßlichen Geschmack und wird aus der alcoholischen Lösung durch Äther ausgefällt.

Indigleim.

Diese Substanz kann dem käuflichen Indigo durch Säuren entzogen werden. Zu ihrer Gewinnung extrahiert man Indigo mit verdünnter Schwefelsäure, neutralisiert mit Kalk, verdampft und entzieht dem Rückstand den Leim durch Alcohol (Berzelius).

Bildet eine durchsichtige gelbe Masse, die leicht in Wasser, schwerer in Säuren löslich ist. Die Lösungen werden durch Tannin und Sublimat gefällt. Bei der trockenen Destillation entsteht Ammoniak.

Indigbraun.

Auch diese Substanz ist in dem käuflichen Indigo enthalten. Sie wird auf folgende Weise dargestellt: Der vom Indigleim befreite Indigo wird mit Kalilauge ausgekocht, die filtrierte Lösung mit Essigsäure neutralisiert, abgedampft und der Rückstand mit Alcohol ausgekocht (Berzelius).

Das Indigbraun ist eine stickstoffhaltige Substanz, die den Charakter einer schwachen Säure hat. Mit Baryt entsteht eine schwer lösliche und mit Kalk eine fast unlösliche Verbindung.

Es löst sich leicht in Alkalien, in Alcohol hingegen schwer.

Ob es beim Küpenfärben mit Indigo eine Rolle spielt, lässt sich schwer sagen, denn obschon es mit Kalk eine unlösliche Verbindung gibt, so weiß man doch nicht, ob auch das in der Küpe gewiss entstehende Reductionsproduct auch diese Eigenschaft zeigt. Ist dies der Fall, so muss es durch den, in der Küpe vorhandenen Kalk gefällt werden und würde hiemit gar nicht anfärben. Jedenfalls wird infolge der Unlöslichkeit seines Kalksalzes jener Indigo, bei dessen Bereitung Kalk zur Anwendung kommt, sehr wenig Indigbraun enthalten.

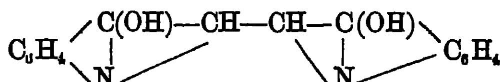
Indiggelb.

Diese Substanz ist durch Sublimation aus einem Bengalindigo dargestellt worden. [1]) Bildet goldgelbe Nadeln, die sich bei 130° C. verflüchtigen. Es ist kaum löslich in kaltem Wasser und Alcohol, wenig in kochendem. Löslich hingegen in Natronlauge und Salpetersäure.

Indigweiß (Indigogen) $C_{16}H_{12}N_2O_2$.

Diese zuerst von Proust [2]) beobachtete und von Chevreuil [3]) isolierte Verbindung, entsteht bei der Reduction des Indigblau mit folgenden Substanzen: Zink, Zinn, Eisen, Natriumamalgam, Blei, Aluminium, Arsen, Antimon und Phosphor bei Gegenwart von heißer Natronlauge; unterphosphorig- und unterschwefligsaure Salze (phosphorig- und schwefligsaure Salze sind ohne Einwirkung auf Indigblau [4]); die Sulfide von Kalium, Natrium, Arsen und Antimon in alkalischer Lösung, die Wasserstoffpersulfide, Zinn- und Eisenoxydulverbindungen (Manganoxydul wirkt nicht [5]), besonders bei Gegenwart eines Alkali; ferner Traubenzucker, Gallussäure, Pectinsäure, ebenfalls in alkalischer Lösung; dann gährende oder faulende organische Substanzen, wie Kleie, Krapp, Zucker, Waid, Harn etc.

Die Bildung des Indigweiß beruht auf einer einfachen Wasserstoffaufnahme von Seite des Indigblau's, wie ein Vergleich ihrer Formeln zeigt. Seine chemische Constitution findet ihren Ausdruck in folgender, von Baeyer [6]) aufgestellten Formel:



Die Reduction des Indigblau's zu Indigweiß geht nie glatt von Statten, da ein Theil desselben wahrscheinlich weiter reduciert wird. Die Reduction mit Traubenzucker, oder Eisenoxydul und Natron-

[1]) Bolley, Crinsoz, Zeitschrift f. Ch. v. Beilstein etc. 1866, 578.
[2]) Gilbert's Ann. 25, pag. 451.
[3]) Ann. ch. phys. 66, pag. 8; 68, pag. 284.
[4]) Löwenthal. J. pr. Chem. 70, pag. 468.
[5]) ebendaselbst.
[6]) Berl. Ber. 15, 54.

lauge, ist speciell von Ullgren[1]) studiert worden, und fand derselbe hiebei einen constanten Verlust von circa 13 % (?) an Indigblau. Schunk[2]) beobachtete bei der Reduction kleiner Mengen von Indigblau, durch einen Überschuss von Traubenzucker und Natronlauge, die Bildung geringer Mengen von Anthranilsäure, neben viel braunen, harzigen Substanzen von unbekannter Zusammensetzung.

Die Entfärbung des Indigblau's ist nicht immer eine Reductionserscheinung; bei der Entfärbung desselben durch hydroschweflige Säure, oder durch Wasserstoffpersulfiden entstehen nach Schär[3]) farblose Doppelverbindungen des Indigblau's mit den genannten Reagentien (Siehe auch Skey[4]).

Das Indigweiß ist eine geschmack- und geruchlose, grauweiße Masse, die fast seidenglänzend ist und sich gegen Lackmuspapier neutral verhält. Es ist im Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, mit gelber Farbe in Alcohol und Äther löslich. Die Lösungen oxydieren sich an der Luft sehr rasch unter Abscheidung von Indigblau. Zu Alkalien besitzt das Indigweiß eine große Verwandtschaft,[5]) weshalb es auch in denselben sehr leicht löslich ist. Aus diesem Umstand hat man auf das Vorhandensein von Hydroxylgruppen geschlossen. — Da der Pflanzensaft stets sauer reagiert und Indigweiß nur in alkalischen Flüssigkeiten löslich ist, so kann es unmöglich in den Indigopflanzen als solches enthalten sein, wie man früher glaubte. In freien und kohlensauren Alkalien löst es sich mit gelber Farbe; an der Luft tritt sofortige Oxydation zu Indigblau ein. — Mit Kalk gibt Indigweiß außer einer neutralen, in Wasser leicht löslichen Verbindung auch eine basische, die fast unlöslich ist; diese letztere Verbindung entsteht, wenn man die Lösung der ersteren mit Kalk digeriert; sie ist citronengelb und wird an der Luft zuerst grün, dann hellblau. Sie kann auch in der Küpe bei Anwendung eines Überschusses an Kalk entstehen, was dann natürlich einen Verlust an Farbstoff zur Folge hat.

Die Verbindungen des Indigweiß mit den alkalischen Erden und schweren Metallen erhält man durch doppelte Umsetzung aus einer alkalischen Lösung desselben.

---

[1]) Ann. Ch. Ph. 136, 96.

[2]) Phil. Mag. [4] 30, 293.

[3]) Berl. Ber. 1876, 840.

[4]) Chem. News. 30, pg. 33.

[5]) Berzelius, Lehrb. 4. Aufl. 7; Liebig, Magaz. Pharm. 18, pg. 192.

ι-, Aluminium-, Eisen-, Blei- und Zinn-
ıgen sind weiße, an der Luft sich schnell bläu-
ie sich beim Erhitzen zersetzen. Mangan-
ıltverbindungen geben mit Indigweiß-
rnitrat einen braunen, später schwarz wer-

...ıdigblau mit Zinn und Salzsäure, so entsteht eine grüngefärbte Zinnverbindung,[1]) aus der sehr leicht Indigblau regeneriert werden kann. Dauert jedoch die Einwirkung längere Zeit, so geht eine weitergreifende Umwandlung vor sich, indem aus der hiebei entstehenden gelben Verbindung Indigblau nicht mehr abgeschieden werden kann.

Erhitzt man Indigweiß an der Luft, so geht es bei einer gewissen Temperatur fast momentan, quantitativ in Indigblau über.

Rauchende Schwefelsäure löst Indigweiß mit dunkler Purpurfarbe zu Indigblauschwefelsäuren.

Erhitzt man Indigweiß mit Reductionsmitteln in alkalischer Lösung bei Gegenwart von pyroschwefelsaurem Kali, so entsteht eine Indigweißschwefelsäure.[2])

Erhitzt man Indigweiß mit 2 Th. Barythydrat, $1^1/_2$ Th. Zinkstaub und 10 Th. Wasser in zugeschmolzenem Rohr durch 48 Stunden auf 180° C., zieht hierauf das Reactionsproduct mit Alcohol aus und erhitzt die Masse nach dem Abdestillieren desselben mit Zinkstaub, so sublimieren lange blassgelbe glänzende Nadeln eines Körpers von der Formel $C_{16}H_{14}N_2$., der Indolin[3]) genannt wird.

Derselbe ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther; diese Lösungen zeigen blaue Fluorescenz. Er schmilzt bei 245° C. Mit Pikrinsäure gibt das Indolin eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_2 + C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Platinchlorid fällt aus der salzsauren Lösung des Indolin's eine braune, körnige Doppelverbindung.

Darstellung des Indigweiß. Man geht hiebei am besten von käuflichem Indigo, der vorher durch Auskochen mit verschiedenen Lösungsmitteln gereinigt wurde, aus. Derselbe wird

---

[1]) Baeyer, Berl. Ber. 1868, pg. 17.
[2]) Baeyer, Berl. Ber. 1879, pg. 1600.
[3]) Schützenberger, Compt. rend. 85, pag. 147.

behufs Reduction in einer geschlossenen Flasche mit Kalk und Eisenvitriol (1 Th. Indigo, 2 Th. Kalkhydrat, 4/3 Th. Eisenvitriol, 150 Th. Wasser) behandelt. Von Zeit zu Zeit wird geschüttelt und nach etwa zwei Tagen füllt man die klare gelbliche Flüssigkeit mittelst eines Hebers in mit Kohlensäure gefüllte Flaschen, in die man etwas salzsäurehältiges Wasser gegossen hat, füllt dieselben bis zum Rande und bewahrt sie geschlossen unter Wasser auf. Durch die Salzsäure wird das Indigweiß in schimmernden Krystallschuppen ausgefällt, die sich beim ruhigen Stehen allmählich zu glanzlosen, grauweißen Flocken vereinigen. Nachdem sich dieselben vollständig zu Boden gesetzt haben, zieht man die klare Flüssigkeit mittelst eines Hebers ab, filtriert das Indigweiß in einem Strom von Kohlensäure, oder Wasserstoff, wäscht mit früher ausgekochtem Wasser aus und trocknet es im Vacuum über Schwefelsäure.

Indigschwefelsäuren.

Indigmonosulfosäure, Phönicinschwefelsäure, Indigpurpur, Purpurschwefelsäure $C_{16}H_9N_2O_2SO_3H$. Diese von Crum[1]) entdeckte Säure stellt das erste Einwirkungsproduct von Schwefelsäure auf Indigblau dar. Man erzeugt sie, indem man Indigblau mit der 20fachen Menge einer Schwefelsäure von 66° Bé. so lange digeriert, bis sich ein Tropfen der tiefblauen Flüssigkeit in sehr viel Wasser vollständig mit violetter Farbe löst; oder man erwärmt bis 40° C. und gießt dann sofort in Wasser, weil bei längerer Einwirkung eine Disulfosäure entsteht.

Die sich hiebei ausscheidenden rothen Flocken von Indigmonosulfosäure werden filtriert, mit salzsäurehältigem Wasser ausgewaschen und bei 180° getrocknet. Um sie von geringen Mengen der etwa gleichzeitig gebildeten Disulfosäure zu trennen, verwandelt man sie in das Kalium- oder Natriumsalz und wäscht sie gut mit Wasser aus, wobei das leichter lösliche Salz der Disulfosäure ins Filtrat geht.[2])

---

[1]) Phil. Ann. 5, pag. 81.

[2]) Phil. Ann. 5, pg. 81. — Dumas, Ann. ch. phys. [2] 63, pg. 265 [3] 2, pg. 204; J. pr. Chem. 10, pg. 222; 24, pag. 193.

Berzelius, Lehrb. 4. Aufl. 7. Haefely, Imel, Handb. d. Chem. 1859, 4 Aufl. 6, pg. 462.

Die Indigmonosulfosäure oder Phönicinschwefelsäure bildet eine
aue Masse, oder ein purpurrothes Pulver. Sie löst sich leicht
Alcohol und reinem Wasser, aus denen sie auf Zusatz von kohlen-
uren, oder essigsauren Alkalien in Form von purpurrothen Flo-
en gefällt wird. In verdünnten Mineralsäuren ist sie vollständig
löslich; von concentrierter Schwefelsäure, die sie allmählich in die
sulfosäure überführt, wird sie leicht mit blauer Farbe gelöst.
on Reductionsmitteln wird die wässerige Lösung entfärbt, beim
ehen an der Luft tritt jedoch die blaue Farbe schnell wieder auf.
berschüssige Natronlauge löst sie zu einer gelben Flüssigkeit.

Die Salze der Indigmonosulfosäure erhält man durch Fällung
r wässerigen Lösung mit den betreffenden Metalllösungen. Sie
d in Wasser schwer, mit blauer Farbe löslich; leichter lösen
sich in Alcohol. Im trockenen Zustand sind sie alle roth ge-
bt.

Indigdisulfosäure, Indigblauschwefelsäure, Cöru-
nschwefelsäure, Sulfindigsäure, Sulfindylsäure, lös-
ches Indigblau $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3H)_2$. Diese Säure ist das
längsten bekannte Einwirkungsproduct von concentrierter Schwe-
säure auf Indigblau.[1] Ihr Natronsalz ist allen Färbern unter dem
men Indigcarmin bekannt.

Zu ihrer Darstellung[2] behandelt man Indigblau mit der 15-
20-fachen Menge concentrierter Schwefelsäure (besser mit 7—8
. rauchender) einige Zeit, gießt das Reactionsproduct in 50 Th.
asser und filtriert von der in geringer Menge gebildeten Mono-
lfosäure ab. Die Lösung enthält neben Indigblaudisulfosäure,
digblauunterschwefelsäure, die auf folgende Weise abgetrennt
rd: Man digeriert die Lösung mit gereinigter Schafwolle, welche
beiden Säuren aufnimmt und sich dabei blau färbt; dann wäscht
an dieselbe mit Wasser, um die Schwefelsäure zu entfernen und
trahiert sie dann mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem
nmon, bis die Wolle farblos wird. Dieser Auszug wird nun
i 50° C. eingedampft und der trockene Rückstand mit Alcohol
n 0·833 übergossen, welcher das indigblauunterschwefelsaure
nmon löst.

---

[1] Bergmann, Opuscula 1788, pag. 5, 7. — Hausmann J. Phys. März 1788.
[2] Berzelius, Pogg. Ann. 10, pag. 105.

Soll die Trennung eine vollständige sein, so darf die schwefelsaure Lösung der beiden Säuren mit der Wolle nur so lange digeriert werden, als die Lösung noch mit essigsaurem Baryt einen Niederschlag gibt, da die Indigblauunterschwefelsäure erst nach Entfernung der Indigblaudisulfosäure fixiert wird und mit essigsaurem Baryt keinen Niederschlag gibt.[1])

Aus dem Ammonsalze er' "'
durch Lösen desselben in W
Zersetzen des Bleisalzes
eine ganz schwach gelbl
blau wird und beim Ver
einer schwarzblauen M
und löst sich leicht in
ein eigenthümliches Abso
sie schmecken sauer
eigenen angenehmen Ge

Beim Erhitzen tritt Zersetzung unter Entwicklung v
liger Säure, schwefelsaurem Ammon etc. ein.

Reductionsmittel verwandeln die Indigblauschwefelsäure in Indigweißschwefelsäure; durch Oxydation tritt rasch Rückbildung ein.[4]) Ihre Salze sind noch leichter reducierbar, als die freie Säure. Wirken jedoch die Reductionsmittel zu lange ein, so kehrt die ursprüngliche blaue Farbe beim Stehen an der Luft nicht wieder ein.

Oxydationsmittel wirken meist zerstörend auf die Indigblauschwefelsäure ein; durch Chromsäure oder Salpetersäure wird sie in Isatinschwefelsäure überführt [5]); Kaliumpermanganat, Eisenoxydsalze, Chlor, Chlorkalk, chlorsaures Kali und Salzsäure etc. wirken ebenfalls unter Zerstörung der blauen Farbe auf Indigblauschwefelsäure ein, auf welcher Eigenschaft eine Anzahl Methoden zur Wertbestimmung des Indigos beruhen.

---

[1]) Joss, Pharm. Centrbl. 1834, pag. 167.

[2]) Vogel, Berl. Ber. 1876, pag. 587, 1472. — Gränge, Ebend. 1876, pag. 838.

[3]) Kundt, Pogg. Ann. 143, pag. 149.

[4]) Berzelius, Pogg. Ann. 10, pag. 105. — Löwenthal J. pr. Chem. 79, pag. 480. — Braun, Ztsch. anal. Chem. 1867, pag. 74. — Schönbein J. pr. Chem. 61, pag. 208, 240. — Vogel, Ebend. 16, pag. 315.

[5]) G. & A. Schlieper, Ann. chem. Pharm. 120, pag. 1.

Wolle, Thier- und Holzkohle entziehen die Indigblauschwefelsäure vollständig ihren Lösungen; durch Behandeln mit kohlensauren Alkalien kann man sie diesen Körpern wieder entziehen. Auf dieser Eigenschaft beruht die sogenannte Sächsischblau-Färberei.

Ihre Salze stellt man durch Sättigen der Säure mit einer Base, oder durch doppelte Umsetzung dar. Beim Verdunsten ihrer Lösungen erhält man sie dann als amorphe, dunkelblaue Massen von starkem, metallähnlichen Kupferglanz, welcher den des Indigo noch übertrifft. Sie sind in Wasser meist schwer, mit blauer Farbe löslich, die im durchfallenden Licht roth erscheint. In salzhaltigem Wasser und in Alcohol sind sie unlöslich. Beim Erhitzen schmelzen sie nicht und vertragen ohne Zersetzung eine ziemlich hohe Temperatur. Bei höherem Erhitzen erhält man Ammoniak, Cyanammonium und Spuren eines flüchtigen Öls.

Das Kalisalz $C_{16}H_8N_2O_2$ $(SO_3K)_2$ erhält man nach Berzelius durch Ausziehen der blauen Wolle (s. oben) mit kohlensaurem Kali, Verdunsten und Behandeln des Rückstandes mit Alcohol, der das indigblauunterschwefelsaure Kali auflöst. Durch Waschen mit Essigsäure und Alcohol wird es vom überschüssigen kohlensauren Kali befreit.

Nach Dumas löst man 1 Th. Indigo im 15 Th. rauchender Schwefelsäure, erwärmt durch drei Tage auf 50° bis 60° C., verdünnt die Lösung mit Wasser und fällt mit essigsaurem Kali. Durch Waschen des Niederschlags mit einer Lösung von essigsaurem Kali, wird es vom schwefelsauren Kali und durch Behandeln mit Alcohol, vom Kaliumacetate getrennt. Das indigodisulfosaure Kalium löst sich in 140 Th. kaltem Wasser, etwas reichlicher in heißem. 1 Th. färbt 500,000 Th. Wasser blau.

Früher kam es als Indigcarmin in den Handel, während gegenwärtig unter dieser Bezeichnung das Natriumsalz zu verstehen ist. Dieses Letztere erzeugt man auf folgende Weise: 1 Th. Indigo wird in 4 Th. rauchender Schwefelsäure gelöst, mit etwa 60 Th. Wasser verdünnt und mit überschüssigem Chlornatrium oder krystallisierter Soda ausgefällt. Dieses so erhaltene Product kommt in Pastenform, mit einem Wassergehalt von 75—90 % als Indigcarmin in den Handel und gleicht in seinen Eigenschaften vollkommen dem Kalisalze; nur in Salzlösungen ist es etwas leichter löslich.

Das Ammonsalz verhält sich ebenfalls wie das Kalisalz, ist aber auch leichter löslich als dieses.

Das Barytsalz $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3)_2$ Ba, kann durch Versetzen der Lösung des Kalisalzes mit Chlorbarium in Form von dunkelblauen Flocken erhalten werden, die in kaltem Wasser schwer, leichter in heißem Wasser löslich sind und beim Abkühlen einer solchen Lösung in großen dunkelblauen Schuppen auskrystallisieren.

Das Kalksalz bildet blaue, in Wasser lösliche, in Alcohol unlösliche Flocken.

Das Magnesia- und das Thonerdesalz sind in Wasser leicht löslich.

Durch Zusetzen von essigsaurem Blei zu einer Lösung des Kalisalzes, erhält man ein neutrales und ein basisches Bleisalz, in Form von unlöslichen blauen Niederschlägen.

Indigblauunterschwefelsäure, Cörulinunterschwefelsäure. Wie schon erwähnt wurde, entsteht diese Säure neben Indigblauschwefelsäure bei längerer Einwirkung von concentrierter Schwefelsäure auf Indigblau. Aus dem oben erwähnten Ammonsalz erhält man sie durch Fällen der alcoholischen Lösung mit Bleiessig, wobei sich das Bleisalz in Form von blauen Flocken abscheidet; durch Zersetzen dieses Salzes mit Schwefelwasserstoff erhält man eine gelbe Lösung, die an der Luft in Indigblauunterschwefelsäure übergeht. Nach dem Verdunsten der Lösung bleibt sie als dunkelblaue, amorphe, hygroskopische Masse zurück.

Den meisten Reagenzien gegenüber verhält sie sich wie die Indigblauschwefelsäure. Auch ihre Salze zeigen mit jenen der Indigblauschwefelsäure große Übereinstimmung und unterscheiden sich von denselben hauptsächlich durch ihre Löslichkeit in Alcohol von 0·84 und in Salzlösungen.

Dargestellt wurden die Kali-, Natron-, Ammon-, Baryt-, Kalk-, Magnesia-, Aluminium- und Bleisalze, doch ist kein einziges derselben und auch nicht die freie Säure, analysiert worden. Erhitzt man eines dieser Salze, so entwickelt sich sehr bald schweflige Säure, ohne dass die Farbe desselben verändert würde; erhitzt man höher, so geht die Farbe in Grün über und man erhält ein Sublimat von schwefelsaurem Ammoniak.

Durch Einwirkung von Kalihydrat auf eine alcoholische Lösung des indigblauunterschwefelsauren Kali's, erhielt Berzelius

eine Substanz, die er Indiggrün nannte; mit Indiggelb bezeichnete er einen Körper, welcher beim Erhitzen des indigblauunterschwefelsauren Kalk's mit Kalkwasser bei Luftzutritt entsteht. [1])

Außer diesen Sulfosäuren kennt man noch folgende Substitutionsproducte des Indigblau's:

Tetrachlorindigotin $C_{16}H_6Cl_4N_2O_2$. Es ist dies ein dem Indigblau ähnlicher Körper, wie dieser sublimierbar, der durch Behandeln von Dichlororthonitrobenzaldehyd mit Aceton und Natronlauge erhalten wurde. [2])

Dibromindigotin $C_{16}H_8Br_2N_2O_2$. Auch dieser Körper hat in Vielem große Ähnlichkeit mit Indigblau; so beim Sublimieren, Reducieren und im optischen Verhalten. Ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich. Krystallisiert aus einer mit Alcohol versetzten Lösung in Phenol in Form von kleinen schwarzen Nadeln.

Er entsteht, wenn man das durch Kochen von Bromisatin mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid dargestellte Bromisatinchlorid in eine überschüssige, 5 - 10 procentige Lösung von Jodwasserstoffsäure in Eisessig, gießt. Das entstehende Product wird noch durch Auskochen mit Alcohol und Äther gereinigt. [3])

Es entsteht ferner diese Substanz auch noch beim Kochen von Tribrom — o. Acetamidoacetophenon mit Soda. [4])

Dinitroindigotin $C_{16}H_8(NO_2)_2 N_2O_2$. Ist ein dunkelkirschrothes Pulver, fast unlöslich in Alcohol, Äther, Chloroform, Eisessig; leicht löslich in heißem Nitrobenzol und Phenol. Die Lösungen zeigen einen ähnlichen Absorptionsstreifen, wie jene des Indigo. Verpufft schwach beim Erhitzen. Löst sich in Vitriolöl mit veilchenblauer Farbe. Wird durch Reductionsmittel in Indigweiß überführt. Mit alcoholischem Kali entsteht ein schwarzer Körper (Azoindigblau?), der bei der Behandlung mit Zinkstaub und Säuren in Diamidoindigblau übergeht.

Man stellt das Dinitroindigblau auf folgende Weise dar: Man erzeugt zuerst aus Nitroisatin mit Hilfe von Phosphorpentachlorid

[1]) Näher beschrieben sind diese Verbindungen in Gmelin's Handb. 4. Aufl. 6, pag. 486.

[2]) Gnehm, Berl. Ber. 17, pag. 753.

[3]) Bayer, Berl. Ber. 12, pag. 1315.

[4]) Baeyer u. Bloem, Berl. Ber. 17, pag. 968.

und Phosphoroxychlorid ein Chlorid und zerlegt dieses durch eine Auflösung von Jodwasserstoffsäure in Eisessig.

Diamidoindigotin $C_{16}H_8(NH_2)_2N_2O_2$. Stellt tief dunkelblaue Flocken dar, die beim Trocknen fast schwarzviolett erscheinen. Ist fast unlöslich in Alcohol, Äther und Chloroform, hingegen in Eisessig sehr leicht mit blauer Farbe löslich. Die Lösung zeigt einen ähnlichen Absorptionsstreifen wie der Indigo. Verkohlt beim Erhitzen vollständig. Gibt mit Zinkstaub und Essigsäure eine Küpe. Darstellung: Man trägt Dinitroindigotin in kochenden Eisessig ein und setzt allmählich Zinkstaub hinzu. Die farblose Lösung von Diamidoindigotin wird an der Luft blau; durch Zusatz von Soda wird es gefällt; behufs Reinigung löst man nun in verdünnter Salzsäure und fällt mit Natriumacetat (Baeyer).

Diaethylindigotin $C_{16}H_8(C_2H_5)_2N_2O_2$. Aus Alcohol krystallisiert stellt dieser Körper tiefblaue, schwach kupferglänzende, verfilzte Nadeln dar, die ziemlich leicht in Alcohol, schwieriger in Äther, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Chloroform und Anilin löslich sind. In Vitriolöl löst sich das Diaethylindigotin mit grünblauer Farbe, die beim Erhitzen unter Bildung einer Sulfosäure blau wird. Gibt mit Zinkstaub und Natronlauge eine Küpe, die bei der Oxydation Diaethylindigotin regeneriert.

Entsteht beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Äthylpseudoisatinäthyloxim mit überschüssigem Ammoniumsulthydrat bei Luftabschluss. [1])

Dibenzoylindigotin $C_{16}H_8(C_6H_5CO)_2N_2O_2$. Ist eine braune amorphe Substanz, die beim Erhitzen von Indigo mit überschüssigem Benzoylchlorid dargestellt wird. [2]) Sie ist im Wasser unlöslich, löst sich in geringer Menge in Alcohol, besser in Äther. Sie löst sich ferner ohne Zersetzung in Vitriolöl. Der Schmelzpunkt liegt bei 108° C.

---

[1]) Baeyer, Berl. Ber. 16, 2202.

[2]) Schwarz, Jahresb. über die Fortschritte der Chemie (Giessen) 1863, 557.

Synthesen und Constitution des Indigblau's.

Nach einer langen Reihe glänzender Untersuchungen ist es Adolf Baeyer im Jahre 1880 geglückt, die Synthese des Indigblau's zu verwirklichen.

Die künstliche Darstellung des Indigblaus ist der völligen Aufklärung seiner Constitution weit vorangeeilt, denn obwohl man über den Bau seines Kohlenstoffskelets vollkommen im Reinen ist, kann die am Schlusse dieses Capitels angegebene Constitutionsformel von Baeyer noch immer nicht als zweifellos richtig gelten.

An diese Entdeckung Baeyer's, die zu den bedeutendsten Errungenschaften der Chemie gehört, sind anfänglich sehr sanguinische Hoffnungen geknüpft worden; indem man glaubte, dass der natürliche Indigo bald von dem künstlich Dargestellten verdrängt werden würde — ähnlich wie der Krapp durch das künstlich dargestellte Alizarin.

In der ersten Zeit der Fabrication des künstlichen Indigo wurde derselbe auch thatsächlich mit Vortheil als Druckfarbe für Baumwollstoffe verwendet, während an seine Einführung in die Färbereien in Folge seines hohen Preises weder damals, noch später zu denken war.

Gegenwärtig, wo man ein Druckverfahren für den natürlichen Indigo kennen gelernt hat und überdies dem Coloristen eine ganze Reihe dunkelblauer, indigoähnlicher Farbstoffe zur Verfügung stehen, hat auch diese Verwendungsweise des künstlichen Indigos aufgehört.

Der Grund, warum die künstliche Darstellung des Indigblaus so geringen praktischen Erfolg gehabt hat, liegt nicht etwa in einer Überlegenheit des natürlichen Indigo als Farbstoff; sondern lediglich in dem hohen Preis des künstlichen.

So lange es nicht gelingt, diesen entsprechend herabzusetzen, wird er dem natürlichen keine erfolgreiche Concurrenz bereiten können.

Wie bei allen chemischen Synthesen, so musste man auch hier naturgemäß mit der Erforschung der Constitution beginnen.

Außer der empirischen Formel sind es nur wenige, auf die Constitution des Indigblaus bezughabende Thatsachen, die schon vor den Arbeiten von Baeyer bekannt waren.

Man wusste, dass das Indigblau bei der Reduction in Indigweiß, durch einfache Wasserstoffaddition, übergehe und dass dieses durch Oxydation wieder in Indigblau verwandelt werde.

Das durch Oxydation des Indigblaus entstehende *Isatin* und die diesem nahe verwandte *Isatinsäure* waren ebenfalls bekannt.

Durch trockene Destillation hatte man aus Indigblau *Anilin*, durch Schmelzen mit Kali *Anthranilsäure* und durch Behandeln mit concentrierter Salpetersäure *Nitroorthooxybenzoesäure* und *Pikrinsäure* erhalten.

Die Bildung einfacher aromatischer Verbindungen von bekannter Constitution bei tieferen Eingriffen in das Molekül des Indigblaus erlaubte schon, einige wichtige Schlüsse in Bezug auf seine Constitution zu machen.

Vor allem konnte man mit Sicherheit annehmen, dass dasselbe zum Mindesten *einen Benzolkern* enthalten müsse.

Die Entstehung der Anthranilsäure deutete aber weiter darauf hin, dass in diesem Benzolkern zwei Seitenketten enthalten seien und im Indigblaumoleküle die Atomgruppe $C_6H_4{<}^{C\equiv}_{N=}$ vorkommen müsse.

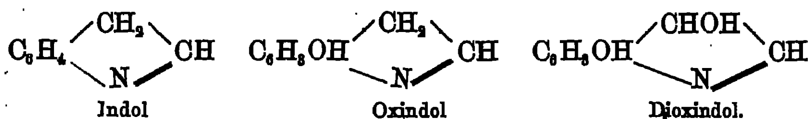
Man konnte ferner mit einiger Wahrscheinlichkeit supponiren, dass der Sauerstoff schwerlich an Stickstoff gebunden sein könne, da bei einer solchen Annahme die Entstehung von Anthranilsäure in der meist oxydierend und fast niemals reducierend wirkenden Kalischmelze schwer denkbar wäre.

Die weitere Folgerung, die man aus der Bildung von Anthranilsäure (Orthoamidobenzoesäure) ziehen kann, ist die, *dass die beiden Seitenketten in der Orthostellung stehen und dass daher das Indigblau ein Orthoderivat ist.*

Dieser so wichtige Schluss konnte aber damals noch nicht gezogen werden, da man über die relative Stellung der in den Benzolkern eintretenden Seitenketten noch nichts wusste. Und auch später, als man anfing, diesen Beziehungen eine größere Aufmerk-

samkeit zu schenken, traf man nicht gleich das Richtige, indem man die Anthranilsäure (wie überhaupt die Körper der Orthoreihe) zu den Metaderivaten zählte. Erst durch Victor Meyer [1]) wurde bewiesen, dass den Verbindungen der (damals) sogenannten Metareihe die Stellung 1, 2 zukomme.

Den ersten wichtigen Schritt zur Erforschung der Constitution des Indigblaus that Baeyer [2]) im Jahre 1865, als er bei der Reduction des Isatins zwei neue Substanzen von der Formel C_8H_7NO und $C_8H_7NO_2$ erhielt. Er fasste sie als Derivate einer damals noch nicht existierenden Substanz von der Formel C_8H_7N auf und nannte diese Indol. Diese beiden neuen Substanzen bezeichnete er dementsprechend als Oxindol und Dioxindol und stellte folgende Constitutionsformeln auf:

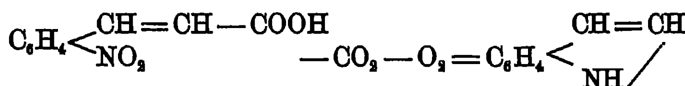


Indol Oxindol Dioxindol.

Die richtige Erkenntnis des Indols als Muttersubstanz des Indigblaus, wie aller anderen Körper der Indigogruppe, fand sehr bald eine Bestätigung in der Darstellung desselben durch Baeyer, sowohl indirect durch Reduction des Oxindols [3]), als auch direct aus Indigblau selbst. [4])

Im Jahre 1869 gelang es Baeyer & Emmerling eine Synthese des Indols zu verwirklichen, indem sie Orthonitrozimmtsäure mit Ätzkali und Eisenfeile schmolzen. [5])

Diese Bildungsweise war es, die Baeyer zu einer neuen, noch jetzt als richtig geltenden Formel des Indols führte und fand die Bildung und Constitution dieses Körpers ihren wahrscheinlichsten Ausdruck in der Gleichung:



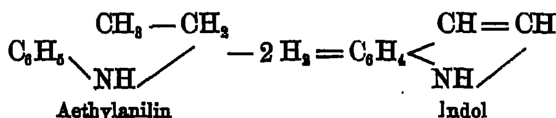
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **156**, 265. **159**, 1.
[2]) Baeyer & Knop. Ann. Chem. Pharm. **140**, 1.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **140**, 295; Suppl. VII, 56.
[4]) Berl. Ber. 1868, 17.
[5]) Berl. Ber. 1869, 679.

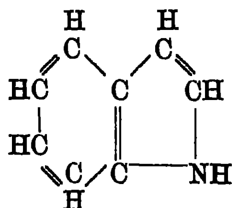
Später fanden Baeyer und Caro,[1]) dass das Indol aus einer ganzen Reihe aromatischer Amine synthetisch erhalten werden kann, wenn man die Dämpfe solcher Basen durch ein glühendes Rohr leitet. Die Mengen des hiebei entstehenden Indols sind je nach der Natur der angewandten Amine sehr verschieden und zwar geben:

Monaethylanilin	Spuren
Diaethylanilin, Methylaethylanilin, Acetylaethylanilin	etwas mehr
Dimethylorthotoluidin	ziemlich gute Ausbeute
Diaethylorthotoluidin	reichliche Ausbeute
Diaethylparatoluidin	gar kein Indol.

Die Synthese des Indols aus Aethylanilin ist gewissermaßen das Gegenstück zu seiner Entstehung aus Nitrozimmtsäure; denn während in dem einen Fall die beiden Seitenketten, welche sich durch die Reaction zu einem geschlossenen Ring verbinden, schon vorhanden sind, finden sich im andern Fall die Glieder des späteren Ringes, zwar miteinander verbunden, aber sie bilden eine offene Kette, deren letztes Glied erst bei dem Condensationsprocess mit dem aromatischen Kern in directe Verbindung tritt:



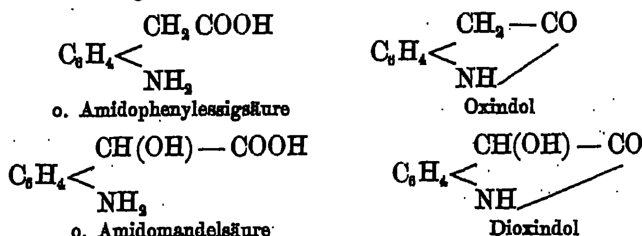
In Folge des innigen Zusammenhanges des Indols mit dem Indigblau muss letzteres ebenfalls als ein Orthoderivat aufgefasst werden. Das Indol selbst muss eine dem Naphtalin analoge Constitution besitzen und zwar stellt sich dasselbe als die Vereinigung eines Benzol- und eines Pyrrolrestes dar:



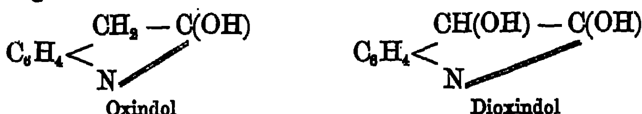
[1]) Ibid. 1877, 692, 1262.

Das **Oxindol** wurde später auf analytischem[1]), sowie auch auf synthetischem[2]) Weg als das **innere Anhydrid der o. Amidophenylessigsäure** erkannt, während das **Dioxindol** das **innere Anhydrid der o. Amidomandelsäure** ist.

Die oben angegebenen Formeln dieser beiden Substanzen mussten daher wie folgt modificiert werden:



Es darf jedoch nicht verschwiegen werden, dass manche Gründe, so insbesondere die Entstehung des Oxindol's und des Dioxindols aus dem Isatin, fast darauf schließen lassen, dass diese Körper eine etwas andere Constitution besitzen, die in den nachstehenden Formeln ausgedrückt ist:



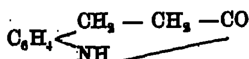
Das Indol[3]) ist nun jene Substanz, die zu der ersten[4]) Synthese des

---

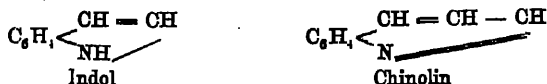
[1]) Suida, Berl. Ber. 1878, 584.

[2]) Baeyer, Ibid. 1878, 582.

[3]) Im Anschlusse an seine Untersuchungen der Körper der Indigogruppe hat Baeyer eine dem Oxindol analoge Verbindung, das Hydrocarbostyril-Anhydrid der o. Amidohydrozimmtsäure —



durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in ein Chlorid verwandelt, welches durch Erhitzen mit einer Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig zu Chinolin reduciert wurde: Berl. Ber. 1879, 459, 1320; die Analogie zwischen der Constitution dieses Letzteren und des Indols ist in die Augen springend.



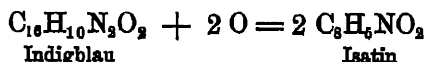
[4]) Die schon früher von Baeyer und Emmerling verwirklichte Überführung des Isatins in Indigblau kann nicht eigentlich als die erste Synthese dieses letz-

Indigblaus führte. Im Jahre 1875 zeigte nämlich Nencki [1]), dass Indol in Wasser suspendiert mit Ozon behandelt, in Indigblau übergeht. Wegen der zerstörenden Wirkung des Ozons ist jedoch die Ausbeute eine sehr geringe.

Es hatten allerdings schon früher [2]) Emmerling und Engler eine Synthese des Indigblaus angekündigt. Es sollte bei der Destillation des Nitroacetophenons $C_6H_4<^{CO—CH_3}_{NO_2}$ mit Zinkstaub und Natronkalk entstanden sein. Da aber bei Wiederholung dieser Versuche durch Wichelhaus [3]) und durch Emmerling und Engler [4]) selbst, kein Indigblau mehr erhalten werden konnte, so muss an der Möglichkeit, dass bei dieser Reaction Indigblau entstehen kann, gezweifelt werden.

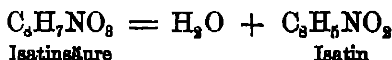
Außer dem Indol war es noch ein anderer Körper der Indigogruppe, dessen Studium in vielleicht noch größerem Maße zur Verwirklichung einer praktisch verwendbaren Synthese des Indigblaus beigetragen hat.

Es ist dies das Isatin, welches durch Oxydation aus dem Indigblau erhalten worden war:



$$\underset{\text{Indigblau}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + 2\,O = 2\,\underset{\text{Isatin}}{C_8H_5NO_2}$$

Das Isatin zeigt sauern Charakter und gibt Metallverbindungen, welche durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser sehr leicht in die Salze der Isatinsäure übergehen. Diese Säure kann zwar in freiem Zustande aus ihren Salzen abgeschieden werden, sie ist aber sehr unbeständig und zerfällt mit der größten Leichtigkeit wieder in Wasser und Isatin:



$$\underset{\text{Isatinsäure}}{C_8H_7NO_3} = H_2O + \underset{\text{Isatin}}{C_8H_5NO_2}$$

Anfangs fasste Baeyer die Isatinsäure als ein Trioxindol auf und gab ihr und dem Isatin folgende Constitutionsformeln:

---

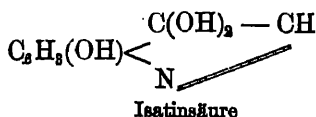
teren aufgefasst werden, da die künstliche Darstellung des Isatins damals noch nicht bekannt war.

[1]) Berl. Ber. 1875, 727.

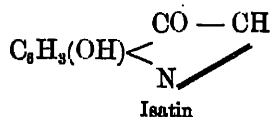
[2]) Berl. Ber. 1870, 885.

[3]) Ibid. 1876, 1106.

[4]) Ibid. 1876, 1422.

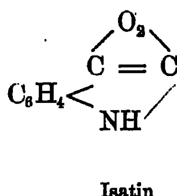


Isatinsäure

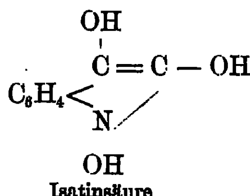


Isatin

Auf Grund der Indolsynthese aus Nitrozimmtsäure stellte Baeyer für alle Körper der Indigogruppe neue Formeln auf und glaubte nun das Isatin als ein Chinon auffassen zu sollen, dessen saure Eigenschaften auf die Anwesenheit der Imidgruppe zurückzuführen wären:

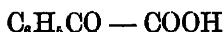


Isatin



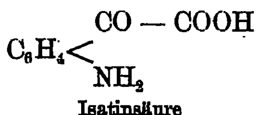
Isatinsäure

Diesen Anschauungen Baeyer's gegenüber sprach Kekulé [1]) die Vermuthung aus, Isatin und Isatinsäure seien Derivate einer Ketonsäure,

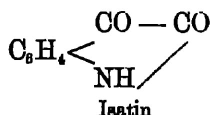


$$C_6H_5CO - COOH$$

welche man zwar damals noch nicht kannte, die aber später von Claisen [2]) dargestellt und Phenylglyoxylsäure genannt wurde. Die Isatinsäure fasste Kekulé als o. Amidophenylglyoxylsäure, das Isatin als das innere Anhydrid derselben auf:



Isatinsäure



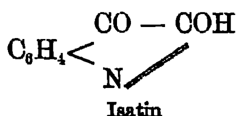
Isatin

Die Formel, welche Kekulé der Isatinsäure gab, kann heute noch als richtig gelten, während beim Isatin eine Reihe von Thatsachen dafür sprechen, dass es in zwei Modificationen vorkommen kann, von denen die eine nur in Form ihrer Substitutionsproducte existenzfähig ist. Baeyer nennt diese Formen labile, oder Pseudoformen und stellt für das Isatin folgende Formeln auf:

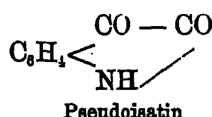
---

[1]) Berl. Ber. 1869, 748.

[2]) Ibid. 1877, 430.



Isatin

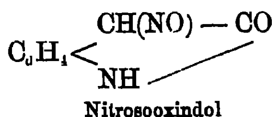


Pseudoisatin

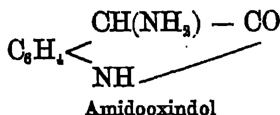
Das Isatin, welches so leicht durch Oxydation aus dem Indigblau entsteht, konnte bei keinem der vielen Reductionsversuche, die man zu diesem Zwecke angestellt hatte, in Indigblau zurückverwandelt werden. Baeyer suchte den Grund hiefür in dem Umstand, dass die angewandten Reductionsmittel stets nicht allein Sauerstoff entzogen, sondern zu gleicher Zeit Wasserstoff zuführten. Thatsächlich gelang es ihm bei Anwendung eines Reductionsmittels, bei welchem diese letztere Wirkung ausgeschlossen ist, Isatin in Indigblau überzuführen: Er erhitzte Isatin unter Druck mit einem großen Überschuss von Phosphortrichlorid und Chloracetyl, dem etwas Phosphor beigegeben war und erhielt neben viel Indigpurpurin, Indigblau in einer Ausbeute von 10 - 20% vom angewandten Isatin.[1])

Es mangelte also noch an einer künstlichen Darstellungsweise des Isatins, um diese Reaction zu einer wirklichen Synthese des Indigblaus, bei welcher nicht bloß Spuren, wie bei der Bildung aus Indol entstehen, zu machen.

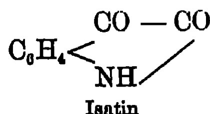
Diese gelang nun Baeyer im Jahre 1878;[2]) aus der Nitrosoverbindung des Oxindols stellte er durch Reduction Amidooxindol dar, welches bei der Oxydation mit Eisenchlorid glatt in Isatin übergeht. Unter Annahme der oben gegebenen Constitutionsformeln kann dieser Übergang folgendermaßen dargestellt werden:



Nitrosooxindol



Amidooxindol



Isatin

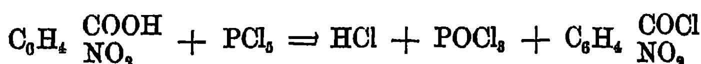
---

[1]) Das Isatin geht hiebei intermediär in Isatinchlorid über.

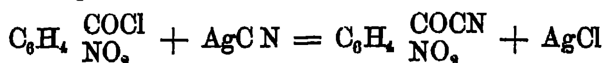
[2]) Berl. Ber. 1878, pg. 1228.

Durch die Synthese des Isatins war nun das Problem der künstlichen Darstellung des Indigblaus gelöst. Da aber die Über…ng des ersteren in das Letztere nicht glatt zu bewerkstelligen so konnte an eine industrielle Ausbeutung dieser Synthese nicht gedacht werden.

Von der Annahme Kekulé's, dass das Isatin das innere Anhydrid der o. Amidophenylglyoxylsäure sei, ausgehend, stellten etwas später Claisen und Shadwell das Isatin auf folgende Weise dar: Nitrobenzoesäure wurde in ihr Chlorid und dieses in das Cyanid verwandelt:

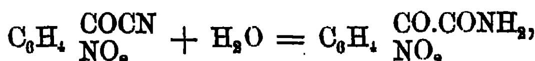


$$C_6H_4 \begin{matrix} COOH \\ NO_2 \end{matrix} + PCl_5 = HCl + POCl_3 + C_6H_4 \begin{matrix} COCl \\ NO_2 \end{matrix}$$



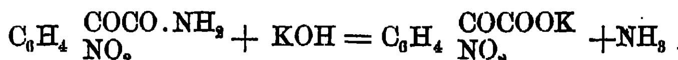
$$C_6H_4 \begin{matrix} COCl \\ NO_2 \end{matrix} + AgCN = C_6H_4 \begin{matrix} COCN \\ NO_2 \end{matrix} + AgCl$$

Dieses Cyanid wurde durch concentrirte Salzsäure in das Amid überführt:



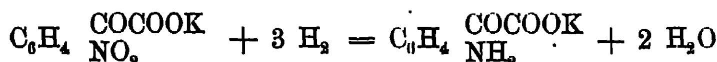
$$C_6H_4 \begin{matrix} COCN \\ NO_2 \end{matrix} + H_2O = C_6H_4 \begin{matrix} CO.CONH_2, \\ NO_2 \end{matrix}$$

welches bei Behandlung mit Kalilauge in das Kalisalz der o. Nitrophenylglyoxylsäure übergeht:



$$C_6H_4 \begin{matrix} COCO.NH_2 \\ NO_2 \end{matrix} + KOH = C_6H_4 \begin{matrix} COCOOK \\ NO_2 \end{matrix} + NH_3$$

Durch Reduction dieses letzteren mit Eisenvitriol in alkalischer Lösung entsteht nun isatinsaures Kali:



$$C_6H_4 \begin{matrix} COCOOK \\ NO_2 \end{matrix} + 3\,H_2 = C_6H_4 \begin{matrix} COCOOK \\ NH_2 \end{matrix} + 2\,H_2O$$

welches durch Säuren unter Wasserabspaltung in Isatin übergeht.

Den ersten Schritt zur fabriksmäßigen Darstellung des Indigblaus that Baeyer im Jahre 1880 durch seine berühmte Synthese desselben aus Zimmtsäure.[1])

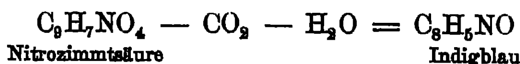
Diese gibt bei der Nitrierung o. und p. Nitrozimmtsäure, welche durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Äthylester in Alkohol getrennt werden können.[2])

[1]) Berl. Ber. 1880, 2254.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 168, 129.

Die aus dem Ester abgeschiedene o. Nitrozimmtsäure bildet nun das Material zur Darstellung des Indigblaus.

Vergleicht man ihre Formel mit der des Indigblau's, so wäre man geneigt, diese zwei Substanzen in sehr einfache Beziehungen zu einander zu stellen:

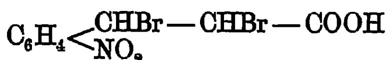


$$\underset{\text{Nitrozimmtsäure}}{C_9H_7NO_4} - CO_2 - H_2O = \underset{\text{Indigblau}}{C_8H_5NO}$$

Dem ist jedoch nicht so; schon deshalb, weil der von Sommaruga (pg. 139) gefundenen Dampfdichte entsprechend, dem Indigblau die doppelte Formel zukommt.

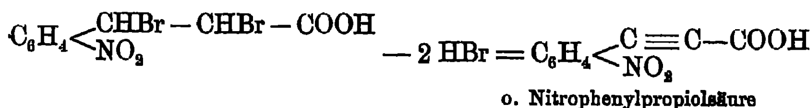
Auch die der obigen Gleichung entsprechende Umwandlung der o. Nitrozimmtsäure in Indigblau, durch Behandlung der ersteren mit concentrierter Schwefelsäure, konnte nicht durchgeführt werden, indem dabei zwar ein blauer Körper, aber weder Indigblau, noch eine seiner Sulfosäuren entstand.

Die o. Nitrozimmtsäure wird nun auf folgende Weise in Indigblau überführt. Mit Brom behandelt, nimmt sie, ihrem Charakter als ungesättigte Verbindung entsprechend, zwei Atome desselben auf und verwandelt sich in Dibromnitrohydrozimmtsäure:[1])



$$C_6H_4<^{CHBr-CHBr-COOH}_{NO_2}$$

Behandelt man diese mit alcoholischem Kali, so werden zwei Moleküle Bromwasserstoff abgespalten und es entsteht o. Nitrophenylpropiolsäure.

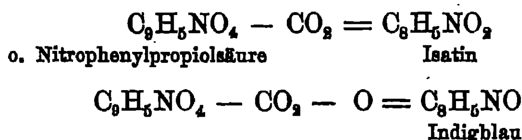


$$C_6H_4<^{CHBr-CHBr-COOH}_{NO_2} - 2\,HBr = \underset{\text{o. Nitrophenylpropiolsäure}}{C_6H_4<^{C\equiv C-COOH}_{NO_2}}$$

Kocht man eine Lösung der o. Nitrophenylpropiolsäure mit Alkalien, so entsteht Isatin in reichlicher Menge. Diese Reaction ist insoferne sehr interessant, als neben der Kohlensäureabspaltung eine Oxydation der Seitenkette $-C\equiv C-$ durch den Sauerstoff der

[1]) Diese Verbindung kann auch direct in Indigblau verwandelt werden, indem man sie kurze Zeit mit Barytwasser kocht und dann Traubenzucker zusetzt. Es ist jedoch vortheilhafter, die Propiolsäure (siehe weiter unten) zuerst in reinem Zustande darzustellen.

Nitrogruppe stattfindet. Wird bei derselben neben der Kohlensäure auch noch Sauerstoff entzogen, so entsteht Indigblau:



$$C_9H_5NO_4 - CO_2 = C_8H_5NO_2$$

o. Nitrophenylpropiolsäure — Isatin

$$C_9H_5NO_4 - CO_2 - O = C_8H_5NO$$

Indigblau

Die Sauerstoffentziehung bewerkstelligte Baeyer durch Zusatz von Zucker.

Aus der o. Nitrophenylpropiolsäure wird also Indigblau durch Kochen mit einem Alkali bei Gegenwart von Trauben- oder Milchzucker dargestellt.

Die Ausbeute beträgt etwa 40 % der Propiolsäure (wie die o. Nitrophenylpropiolsäure auch kurzweg genannt wird), während die Theorie 68 % verlangt. Dieser Verlust wird hauptsächlich durch Isatinbildung bedingt.

Diese Umwandlung der o. Nitrophenylpropiolsäure in Indigblau lässt sich auch direct auf der Gespinnstfaser durchführen, ein Umstand, welcher hauptsächlich dazu beitrug, dass die praktische Bedeutung der Indigosynthese aus Zimmtsäure anfangs überschätzt wurde.

Zur Umwandlung der o. Nitrophenylpropiolsäure in Indigblau auf der Faser hat sich als Reductionsmittel am besten das xanthogensaure Natron C_2H_5O — CSSNa (das beim Versetzen von Schwefelkohlenstoff mit alkoholischem Natron entsteht) bewährt. Abgesehen davon, dass die Anwendung der Propiolsäure im Kattundruck [1]) peinliche Einhaltung der betreffenden Vorschriften verlangt, haftet auch den damit bedruckten Geweben der unangenehme Geruch des xanthogensauren Natrons an, welcher auf keine Weise aus denselben zu entfernen ist.

Der Hauptgrund, der eine Concurrenz des auf die oben beschriebene Weise dargestellten Indigo mit dem natürlichen unmöglich macht, liegt in den schlechten Ausbeuten. Beim Nitrieren der Zimmtsäure entstehen nur etwa 40 % von dem allein zur In-

---

[1]) Die Propiolsäure ist nie zum Färben, sondern bloss eine Zeitlang für den Druck von Indigblau verwendet worden.

digosynthese verwendbaren Orthoderivat;[1]) auch ist, wie schon oben erwähnt wurde, die Umwandlung der Propiolsäure in Indigblau keine glatte.

Baeyer ist auch noch auf einem andern Weg von der o. Nitrozimmtsäure zum Indigblau gelangt.[2]) Leitet man Chlor in eine Lösung der o. Nitrozimmtsäure in verdünnter Natronlauge, so entsteht Nitrophenylchlormilchsäure:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH=CH-COOH\\NO_2\end{matrix} + HClO = C_6H_4<\begin{matrix}CH(OH)-CHCl-COOH\\NO_2\end{matrix}$$

o. Nitrozimmtsäure — o. Nitrophenylchlormilchsäure

Diese wird durch Behandeln mit alcoholischem Kali in o. Nitrophenyloxyacrylsäure verwandelt:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH(OH)-CHCl-COOH\\NO_2\end{matrix} - HCl = C_6H_4<\begin{matrix}\overbrace{CH-CH}^{O}-COOH\\NO_2\end{matrix}$$

o. Nitrophenylchlormilchsäure — o. Nitrophenyloxyacrylsäure

Erhitzt man diese letztere für sich, oder in Phenol oder Essig gelöst, so entsteht eine geringe Menge von Indigblau:

$$2\ C_9H_7NO_5 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2\ CO_2 + 2\ H_2O + O_2$$

Ein dritter Weg endlich, der von der o. Nitrophenylpropiolsäure zum Indigblau führt, ist folgender:[3]) Diese wird mit Wasser gekocht, wobei sie ähnlich der Phenylpropiolsäure Kohlensäure abspaltet und fast quantitativ in o. Nitrophenylacetylen übergeht:

$$C_6H_4<\begin{matrix}C\equiv C-COOH\\NO_2\end{matrix} - CO_2 = C_6H_4<\begin{matrix}C\equiv CH\\NO_2\end{matrix}$$

o. Nitrophenylpropiolsäure — o. Nitrophenylacetylen

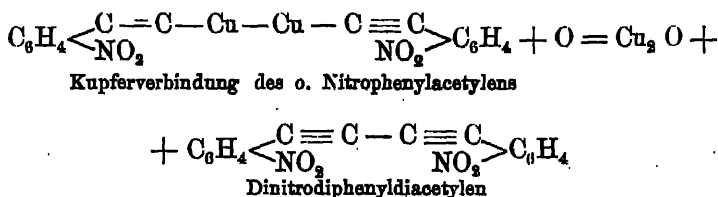
Das o Nitrophenylacetylen besitzt, wie das Acetylen und überhaupt die Verbindungen, welche die Gruppe $-C\equiv CH$

[1]) Die als Nebenproduct entstehende p. Nitrozimmtsäure kann zwar auch nützlich verwendet werden, so z. B. zur Darstellung von p. Nitrobenzaldehyd — jedoch nicht so, dass dadurch eine genügende Preisverminderung des Indigo aus Zimmtsäure erzielt würde.

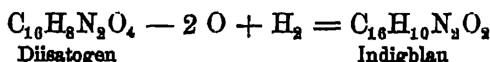
[2]) Berl. Ber. 1880, pag. 2261.

[3]) Glaser, Ann. Ch. Pharm. 143, pg. 325; 147, pg. 78. 154, pg. 137.

enthalten, die Eigenschaft, eines seiner Wasserstoffatome gegen Metalle auszutauschen. Versetzt man eine verdünnte alcoholische Lösung desselben mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung, so erhält man die Kupferverbindung in Form eines voluminösen Niederschlags. Oxydirt man diese mit Ferricyankalium, so entsteht Dinitrodiphenyldiacetylen:



Das Dinitrodiphenyldiacetylen geht, mit rauchender Schwefelsäure behandelt, in das isomere Diisatogen (siehe pag. 178) über, welches durch Reductionsmittel mit größter Leichtigkeit und in quantitativer Ausbeute in Indigblau überführt wird:



$$C_{16}H_8N_2O_4 - 2\,O + H_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2$$

Diisatogen — Indigblau

Das Indigblau entsteht dabei direct, ohne intermediäre Bildung von Indigweiß (oder Indoxyl).

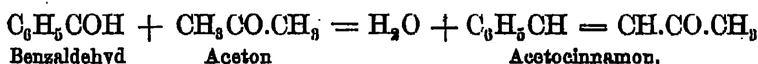
Im Jahre 1882 gelang es auf einem ganz andern Weg, vom Benzaldehyd ausgehend, Indigblau darzustellen: [1]) Das o. Nitroderivat des Ersteren wird mit Aceton, Brenztraubensäure oder Acetaldehyd zu einem Condensationsproduct vereinigt, welches dann auf einfache Weise in Indigblau überführt werden kann.

Die Reactionen, auf welche sich diese Synthesen stützen, sind folgende: Benzaldehyd und Aceton geben je nach den Bedingungen, unter welchen sie auf einander reagieren [2]), zwei verschiedene Condensationsproducte, entsprechend den beiden Gleichungen:

---

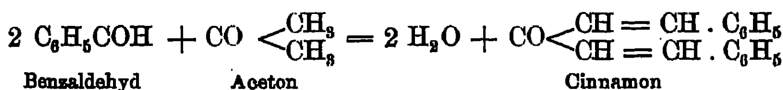
[1]) Baeyer und Drewsen; Berl. Ber. 1882, pg. 2856.

[2]) Nach Claisen (Berl. Ber. 1881, 350, 2460, 2468; siehe auch Schmidt, ibid. 1881, 1460) entsteht das Cinnamon bei Anwendung von Salzsäure, oder einer Mischung von Eisessig und Schwefelsäure als Condensationsmittel; Acetocinnamon hingegen bei Anwendung von Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink.



$$C_6H_5COH + CH_3CO.CH_3 = H_2O + C_6H_5CH = CH.CO.CH_3$$

Benzaldehyd Aceton Acetocinnamon.

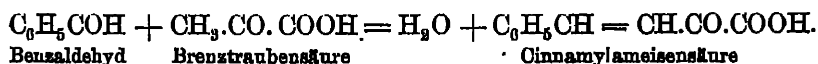


$$2\ C_6H_5COH + CO <{CH_3 \atop CH_3} = 2\ H_2O + CO <{CH = CH . C_6H_5 \atop CH = CH . C_6H_5}$$

Benzaldehyd Aceton Cinnamon

Das Acetocinnamon ist nichts anderes als das gemischte Keton der Essigsäure und Zimmtsäure, während das Cinnamon das Zimmtsäureketon darstellt.

Nimmt man statt Aceton Brenztraubensäure, so findet ein ganz analoger Process statt: [1])



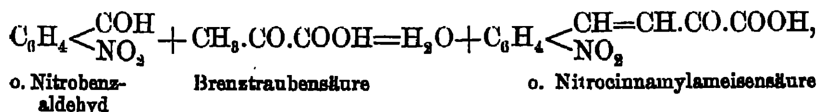
$$C_6H_5COH + CH_3.CO. COOH = H_2O + C_6H_5CH = CH.CO.COOH.$$

Benzaldehyd Brenztraubensäure Cinnamylameisensäure

Die hiebei entstehende Cinnamylameisensäure entspricht vollkommen dem Acetocinnamon.

Ganz so wie der Benzaldehyd, verhält sich nun auch sein o. Nitroderivat, welches mit Aceton und Brenztraubensäure Condensationsproducte gibt, die bei Behandlung mit Alkalien in Indigblau übergehen.

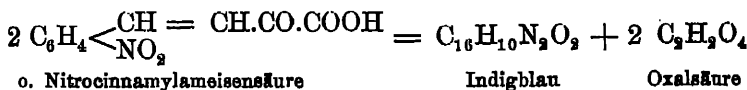
So gibt o. Nitrobenzaldehyd mit Brenztraubensäure, o. Nitrocinnamylameisensäure. [2])



$$C_6H_4<{COH \atop NO_2} + CH_3.CO.COOH = H_2O + C_6H_4<{CH=CH.CO.COOH, \atop NO_2}$$

o. Nitrobenzaldehyd Brenztraubensäure o. Nitrocinnamylameisensäure

welche durch die Einwirkung von Alkalien mit großer Leichtigkeit in Indigblau übergeht:



$$2\ C_6H_4<{CH = CH.CO.COOH \atop NO_2} = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2\ C_2H_2O_4$$

o. Nitrocinnamylameisensäure Indigblau Oxalsäure

Das durch Condensation von Benzaldehyd mit Aceton entstehende Acetocinnamon (auch Benzylidenaceton genannt), gibt beim

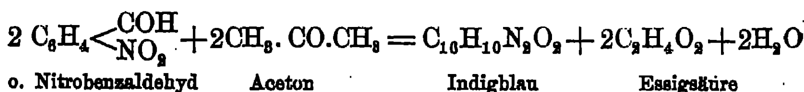
---

[1]) Claisen und Claparède, Berl. Ber. 1881, 2472.

[2]) Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik vom 28. Februar 1882. — Siehe auch Baeyer: Berl. Ber. 1882, 2862.

Nitriren ein Para- und ein Ortho-Mononitroderivat, welch' letzteres bei der Behandlung mit Alkalien ebenfalls Indigblau liefert. [1])

Noch einfacher lässt sich diese letztere Reaction so ausführen, dass man o. Nitrobenzaldehyd in viel Aceton auflöst und überschüssige verdünnte Natronlauge hinzufügt; nach einigem Stehen scheidet sich Indigblau in reichlicher Menge ab:

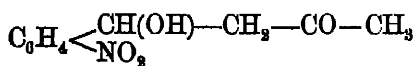


$$2\,C_6H_4{<}^{COH}_{NO_2} + 2CH_3.CO.CH_3 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2C_2H_4O_2 + 2H_2O$$

o. Nitrobenzaldehyd — Aceton — Indigblau — Essigsäure

Das Aceton kann hiebei auch durch Brenztraubensäure oder Acetaldehyd ersetzt werden.

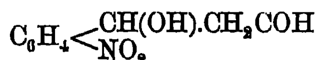
Baeyer, welcher die hier stattfindenden Reactionen näher studiert hat[2]), fand, dass bei der Einwirkung von Aceton auf o. Nitrobenzaldehyd zunächst ein Zwischenproduct von der Zusammensetzung: $C_{10}H_{11}NO_4$ entsteht, welches wahrscheinlich ein o. Nitrophenylmilchsäuremethylketon ist:



$$C_6H_4{<}^{CH(OH)-CH_2-CO-CH_3}_{NO_2}$$

und bei der Einwirkung von Alkalien unter Abspaltung von Wasser und Essigsäure, in Indigblau übergeht.

Ebenso bildet o. Nitrobenzaldehyd mit Acetaldehyd zunächst den Aldehyd der o. Nitrophenylmilchsäure: [3])



$$C_6H_4{<}^{CH(OH).CH_2COH}_{NO_2}$$

der bei der Einwirkung von Alkalien in Indigblau und Ameisensäure überführt wird.

Nach dieser Reaction kann man auch zu Homologen des Indigblaus und zu Substitutionsproducten desselben gelangen. So hat

---

[1]) Patent der Farbwerke Höchst, vom 23. März 1882.

[2]) Baeyer u. Drewsen, Berl. Ber. 1882, 2856.

[3]) Baeyer und Drewsen, Berl. Ber. 1883, 2205.

man ein Methylindigblau,[1]) ein Methoxylderivat,[2]) Chlorderivate[3]) etc. dargestellt.

Zu substituirten Indigo's gelangt man nach P. Meyer[4]) auch in der Weise, dass man zuerst, im Benzolkern substituirte, Isatine darstellt und diese dann nach bekannten Methoden in Indigblau, resp. in ein Substitutionsproduct desselben überführt.

Diese Reaction beruht auf der Beobachtung, dass Dichloressigsäure mit Monaminen mit besetzten Parastellen schließlich substituierte Isatine bildet.

Wesentlich abweichend von den bisher besprochenen Methoden, insoferne als nicht ein Nitro-, sondern ein Amidokörper das Ausgangsmaterial bildet, ist ein von der Badischen Anilin- und Sodafabrik patentiertes Verfahren.[5])

Es besteht in Folgendem: das o. Amidoacetophenon



wird zuerst in die Acetylverbindung überführt. Diese addiert schon in der Kälte Brom. Löst man das entstehende Bromderivat in concentrierter Schwefelsäure, so entsteht unter Entwicklung von Bromwasserstoff ein krystallinischer Körper, welcher durch Einwirkung von Alkalilauge und Luft in Indigblau übergeht.

Auf ganz demselben Weg kann auch aus dem o. Amidophenylacetylen:



Indigblau erhalten werden.

Nach den Untersuchungen von Baeyer[6]) tritt beim Bromiren des Acetyl- o. Amidoacetophenon's das Brom in die Methylgruppe;

---

[1]) Patent der Farbwerke Höchst, Anmeldung vom 1. Juli 1882.

[2]) Berl. Ber. 1882, 3055.

[3]) Deutsches Patent Nr. 32238 vom 28. März 1884.

[4]) Berl. Ber. 1883, 2261. Deutsches Patent Nr. 25136 vom 2. März 1883, Nr. 27979 vom 22. December 1883.

[5]) Deutsches Patent Nr. 21592, vom 12. August 1882.

[6]) Baeyer und Bloem, Berl. Ber. 1884, 963.

tritt das Brom auch in den Benzolkern ein, so entstehen gebromte Indigos, während jene Körper, bei denen das Brom nur in den Benzolkern eintritt, zur Indigblaubildung unfähig sind.

Als intermediäres Product tritt bei dieser Reaction wahrscheinlich Indoxyl (siehe pag. 175) auf.

Einwirkung von Schwefelammonium auf in der
gebromtes o. Nitroacetophenon ist Indigblau erhalten

Während bei den bisher betrachteten Synthesen immer ein Disubstitutionsproduct des Benzols das Ausgangsmaterial bildet, gelang es in der allerletzten Zeit, das Indigblau auch aus einigen Monosubstitutionsproducten, durch Schmelzen derselben mit Kali, zu erhalten.

So gelang es W. Flimm[2]), Monobromacetanilid:



$$C_6H_5NH . CO . CH_2Br$$

durch Schmelzen mit Kali in Indigblau überzuführen.

Statt Monobromacetanilid kann auch Monobromacetparatoluid genommen werden, wobei man ein Dimethylindigblau erhält.

Aus Monobromacet-α naphtalid, Monobromacet-β naphtalid, Monobromacetyldiphenylamin und Monobromacetorthotoluid hingegen, konnte in der Kalischmelze weder Indigblau, noch ein demselben ähnlicher Farbstoff erhalten werden.

Dass die Farbstoffbildung aus dem Orthotoluid nicht stattfindet, erklärt sich daraus, dass der Eintritt der Carbonylgruppe an der Orthostelle am Benzolkern nicht möglich ist, da sich an dieser Stelle eine Methylgruppe befindet.

Bemerkenswert ist, dass Flimm auch aus Dibromacetanilid kein Indigblau erhalten konnte.

Die Ausbeute an Farbstoff beträgt bei dieser Synthese nur 4 % vom angewandten Anilid.

---

[1]) Gevekoht. Ann. Chem. Pharm. 221, 330, deutsches Patent Nr. 23785 vom 13. Jänner 1883.

[2]) Berl. Ber. 1890, pag. 57.

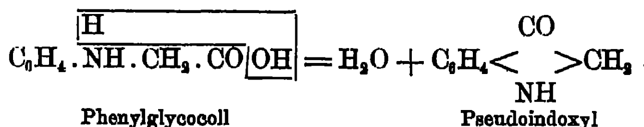
In rascher Aufeinanderfolge sind in der letzten Zeit zwei ganz analoge Synthesen des Indigblau und zwar von Lederer [1]) aus Acetanilid und von Karl Heumann [2]) aus Phenylglycocoll:



$$C_6H_5NH.CH_2\,COOH$$

publiciert worden.

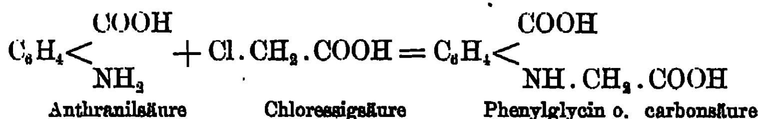
Heumann nimmt an, dass bei der Entstehung von Indigblau aus Phenylglycocoll unter Wasserabspaltung intermediär Pseudoindoxyl (pg. 176) gebildet wird:



$$C_6H_4.\overline{NH.CH_2.CO}\,\boxed{OH}\,(H) = H_2O + C_6H_4{<}^{CO}_{NH}{>}CH_2$$

eine Annahme, die auch von Flimm bei seiner Synthese gemacht wird.

In einer späteren Publication [3]) beschreibt Heumann eine zweite Synthese des Indigblaus. Er stellt durch Erhitzen von Anthranilsäure mit Chloressigsäure Phenylglycinorthocarbonsäure dar:



$$C_6H_4{<}^{COOH}_{NH_2} + Cl.CH_2.COOH = C_6H_4{<}^{COOH}_{NH.CH_2.COOH}$$

welche in der Kalischmelze, leichter als Phenylglycocoll, in Indigblau übergeht.

Beide Synthesen von Heumann, sowohl die aus Phenylglycocoll, wie jene aus Phenylglycinorthocarbonsäure, sind von der Badischen Anilin- und Sodafabrik patentiert worden. [4])

Auch aus substituirten Phenylglycinen und Homologen desselben hat Heumann durch Schmelzen mit Kali Farbstoffe der Indigogruppe erhalten; [5]) so entsteht aus Aethylphenylglycin ein Körper,

---

[1]) Journ. f. pr. Ch. 42, 383.

[2]) Berl. Ber. 1890, pg. 3043. — Siehe auch A. Biedermann und R. Lepetit, ibid. 1890, 3290.

[3]) Berl. Ber. 1890, pg. 3431.

[4]) D. P. Nr. 54626 vom 9. Mai 1890; ferner Nr. 56273 vom 11. Juni 1890.

[5]) Berl. Ber. 1891, pg. 977; D. P. 58276 vom 15. August 1890.

welcher wahrscheinlich mit dem von Baeyer dargestellten Diaethylindigo (siehe pg. 181) identisch ist; aus o. Tolylglycin ein im Kern substituiertes Indigoderivat, welches Heumann o. Toluolindigo nennt, um eine Verwechslung mit jenem Derivat, bei welchem der Imidwasserstoff durch Methyl ersetzt ist, zu vermeiden.

Den eben besprochenen Indigosynthesen von Heumann, schließt sich die von Bernhard Heymann kürzlich veröffentlichte[1]) künstliche Darstellung von Indigodisulfosäure (Indigcarmin) eng an.

B. Heymann behandelt Phenylglycocoll mit einer an Anhydrid sehr reichen Schwefelsäure, wodurch eine Leucoverbindung entsteht, die bei dem nachfolgenden Verdünnen mit englischer Schwefelsäure (durch Oxydation?) in Indigodisulfosäure übergeht.

Ob diese Synthesen einen praktischen Erfolg haben werden darüber lässt sich gegenwärtig nichts Positives sagen.[2])

Das größte Interesse bietet unter allen Synthesen des Indigblaus jene aus o. Nitrophenylpropiolsäure; hauptsächlich deshalb, weil es Baeyer durch das nähere Studium dieser Reaction gelungen ist, die Constitution des Indigblau's fast vollständig aufzuklären.

Zunächst stellte Baeyer einige Übergangsglieder zwischen der o. Nitrophenylpropiolsäure und dem Indigblau, respective dem Isatin dar.[3])

Durch die Einwirkung von concentrierter Schwefelsäure auf den Aethylester der o. Nitrophenylpropiolsäure geht dieser durch molekulare Umlagerung in eine isomere Substanz über. Diese ist der Aethylester einer Säure, welche sich mit der größten Leichtigkeit in Isatin verwandelt und welche deshalb von Baeyer I s a t o g e n s ä u r e genannt wurde.

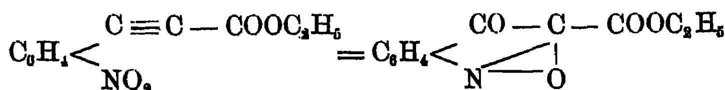
Baeyer drückt die wahrscheinliche Constitution und Bildungsweise dieser Säure, resp. ihres Aethylesters, aus dem Aethylester der o. Nitrophenylpropiolsäure in folgender Weise aus:

---

[1]) Berl. Ber. 1891, pg. 1476; weiters ibid. pg. 3066; siehe ferner auch die Erwiderung von Rudolf Knietsch, ibid. pg. 2086.

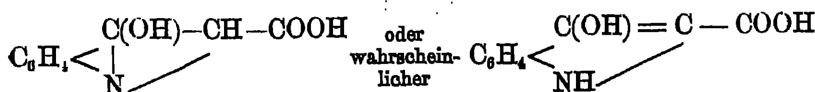
[2]) Die künstliche Darstellung des Indigcarmins hat einen geringen praktischen Wert, da man bereits mehrere Farbstoffe kennt (Patentblau, Thiocarmin, etc.), die ihn in der Färberei erfolgreich ersetzen.

[3]) Berl. Ber. 1881, 1741.



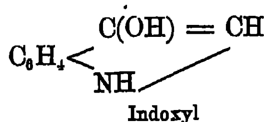
o. Nitrophenylpropiolsäureester Isatogensäureester [1])

Wird der Isatogensäureester mit Reductionsmitteln behandelt, so geht er in Indoxylsäureester über. Durch Verseifung erhält man aus dem Letzteren die freie Indoxylsäure:



die bei der Oxydation glatt in Indigblau übergeht.

Durch Erhitzen der Indoxylsäure bis zu ihrem Schmelzpunkt, geht sie unter Kohlensäureentwicklung in das Indoxyl über, welches zwar wegen seiner leichten Zersetzbarkeit nicht analysiert werden konnte, dem aber in Folge seiner Bildungsweise höchstwahrscheinlich folgende Formel zukömmt:

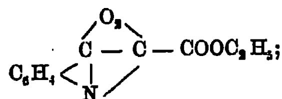


Indoxyl

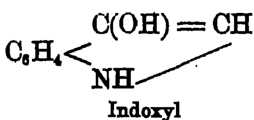
Eine Reihe von Thatsachen machen es jedoch wahrscheinlich, dass das Indoxyl und die Indoxylsäure, ähnlich dem Isatin, in zwei isomeren Modificationen vorkommen, von denen eine nicht im freien Zustande, sondern nur in Form ihrer Substitutionsproducte existieren kann:

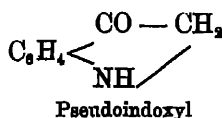
---

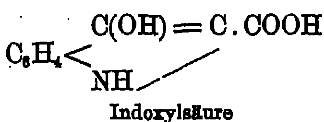
[1]) Die erste Formel, welche Baeyer dem Isatogensäureester gab, war folgende:

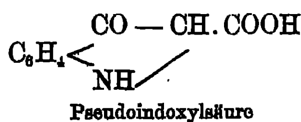


der später entdeckte Zusammenhang mit dem Indoxanthinsäureester (s. u.) veranlasste ihn jedoch, diese Formel aufzugeben.


Indoxyl


Pseudoindoxyl


Indoxylsäure


Pseudoindoxylsäure

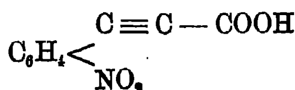
Seiner Constitution entsprechend zeigt das Indoxyl gleichzeitig schwach saure und schwach basische Eigenschaften.

Seine alkalischen Lösungen verhalten sich in Berührung mit Luft geradeso wie die der Indoxylsäure, indem sich daraus sogleich Indigblau in reichlicher Menge abscheidet.

Die Entdeckung des Indoxyls war für die Aufklärung der Constitution des Indigblaus von der größten Wichtigkeit.

Die Leichtigkeit, mit welcher das Indoxyl durch Oxydation in Indigblau übergeht, führte Baeyer[1]) zu der Vermuthung, dass bei der Bildung dieses letzteren, eine Kohlenstoffbindung zwischen zwei Indoxylmolekülen statthat.

Wenn man diese Auffassung mit der Entstehung des Indigblau's aus der o. Nitrophenylpropiolsäure:



in Einklang bringen will, so muss man das Indigblau als das Derivat eines Kohlenwasserstoffs von folgender Zusammensetzung:



$$C_6H_5 - C \equiv C - C \equiv C - C_6H_5$$

auffassen. Ein Solcher, also ein Diphenyldiacetylen ist im Jahre 1870 von Glaser, gelegentlich seiner Untersuchungen über die Derivate der Zimmtsäure, dargestellt worden.[2])

---

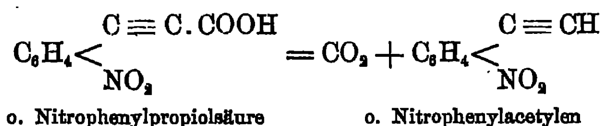
[1]) Berl. Ber. 1882, pg. 50.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 154, 159.

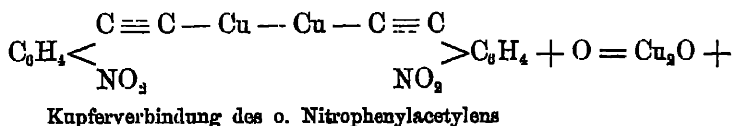
Es war nun naheliegend, die Richtigkeit der Annahme, dass das Indigblau sich von diesem Kohlenwasserstoff ableite, auf synthetischem Weg zu prüfen.

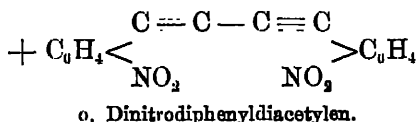
Zu diesem Zwecke musste man zunächst die o. Dinitroverbindung des Diphenyldiacetylens darstellen. Direct durch Nitrierung desselben, konnte man es wegen der zu tief eingreifenden Wirkung der Salpetersäure auf Diphenyldiacetylen, nicht erhalten.

Hingegen gelang die Darstellung dieses Dinitroderivates auf folgende Weise [1]: Kocht man die o. Nitrophenylpropiolsäure mit Wasser, so geht sie (analog der Phenylpropiolsäure) unter Kohlensäureabspaltung in o. Nitrophenylacetylen über:



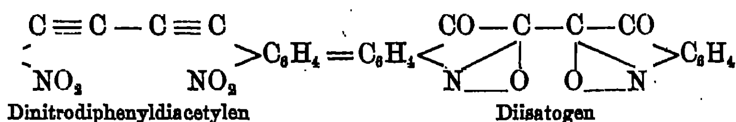
Dieses gibt durch Fällen seiner alcoholischen Lösung mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung eine Kupferverbindung, welche durch Oxydation mit einer alkalischen Lösung von Ferricyankalium in o. Dinitrodiphenyldiacetylen übergeht:



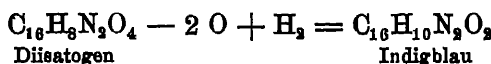


Ähnlich wie die o. Nitrophenylpropiolsäure (resp. ihr Ester) durch die Einwirkung von concentrierter Schwefelsäure in den isomeren Isatogensäureester übergeht, gibt das Dinitrodiphenyldiacetylen bei der gleichen Behandlung das mit derselben isomere Diisatogen:

[1]) Berl. Ber. 1882, pag. 51.



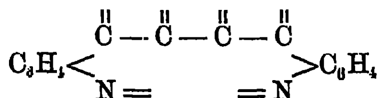
Das Diisatogen ist nun von allen bisher bekannten Substanzen jene, die dem Indigblau am nächsten steht und auch mit der größten Leichtigkeit in dieses überführt werden kann. Mit Schwefelammonium befeuchtet, geht es schon in der Kälte quantitativ in Indigblau über:



$$C_{16}H_8N_2O_4 - 2\,O + H_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2$$

Diisatogen — Indigblau

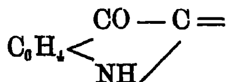
Durch diese Überführung des Diphenyldiacetylens ist also das Indigblau mit Sicherheit als ein Derivat desselben erwiesen und mithin auch seine Constitution der Hauptsache nach klargelegt worden: Das Indigblau muss den Atomcomplex:



enthalten.

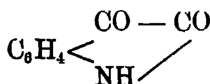
Was die nähere Constitution des Indigblaus anbelangt, so ist dieselbe hauptsächlich durch das Studium einiger Derivate des Indoxyls, resp. Pseudoindoxyls erforscht worden.

Baeyer nimmt an, dass der im Pseudoindoxyl enthaltene zweiwertige Rest:

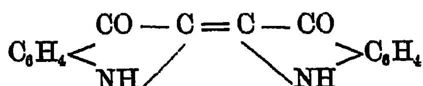


auch im Moleküle des Indigblau vorkommen müsse und nennt er diesen Rest Indigogengruppe. Die Körper, in welchen ein Sauerstoffatom durch denselben vertreten ist, bezeichnet er als Indogenide.

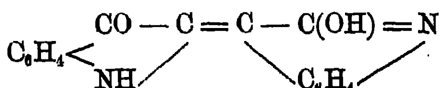
Das Indigblau wäre demnach das Indogenid des Pseudoisatins



und müsste seine Constitution durch folgende Formel ausgedrückt werden:



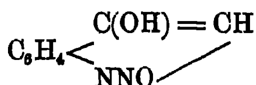
In ähnlicher Weise würde sich das Indirubin als das Indogenid des Isatins regräsentiren:



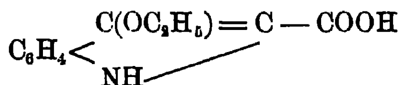
Zu dieser Auffassung ist jedoch Baeyer erst später gelangt; anfangs fasste er das Indigblau als ein Chinon auf.

Die Thatsachen, aus welchen sich nun die oben angeführte Constitutionsformel des Indigblaus ergibt, sind folgende: [1])

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Indoxyl entsteht eine Substanz, die bei der Reduction (durch Indoxyl) in Indigblau übergeht und als Nitrosamin des Indoxyl's aufgefasst werden muss:



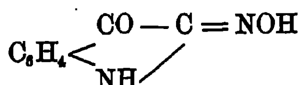
Eine diesem isomere Verbindung erhält man durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Aethylindoxylsäure. Sie besitzt den Character einer Isonitrosoverbindung. Bei ihrer Entstehung aus Aethylindoxylsäure:



müssen offenbar zwei einwertige Gruppen (C_2H_5 und COOH) von zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen abgespalten werden. Da nun die Isonitrosogruppe stets zweiwertig an einen Kohlenstoff gebunden ist, so muss bei dieser Reaction eine molekulare Umlagerung angenommen werden. Dies, zusammengehalten mit dem Umstande,

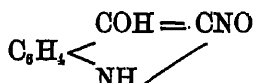
[1]) Baeyer, Berl. Ber. 1883, 2188; 1882, 782.

dass dieser Isonitrosokörper bei der Reduction und nachfolgenden Oxydation Isatin liefert, lässt ihn als Isonitroso-Pseudoindoxyl oder Pseudoisatoxim:

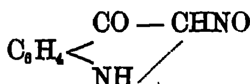


erscheinen.

Eine Bestätigung der Richtigkeit dieser Annahme findet man in dem Verhalten seiner Aethylester. Durch Aethylierung geht er zunächst in einen Monoäthylaether über. Da dieser Äther bei der Reduction und Oxydation ebenso Isatin liefert wie die Muttersub- kann die Äthylgruppe nicht an die Stelle eines Imidwas- getreten sein. Wäre ferner das Pseudoisatoxim ein Nitroso- kyl von der Formel

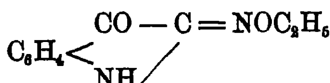


so müsste das Aethyl am Sauerstoff des Hydroxyls sitzen und leicht durch erwärmte Salzsäure abspaltbar sein, was nicht der Fall ist, da die Substanz mit concentrierter Salzsäure ohne Veränderung gekocht werden kann. Ebensowenig kann die Formel



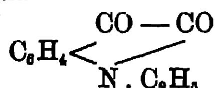
der richtige Ausdruck für die Natur dieser Substanz sein, weil dann das Aethyl an den Kohlenstoff treten und eine Verbindung geben müsste, die sich nicht so leicht in Isatin überführen lassen könnte.

Es bleibt daher für die Muttersubstanz nur die oben angegebene Formel übrig, während dem Äther derselben die folgende zukommt:

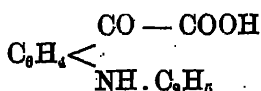


Dieser muss als Pseudoisatin-Aethyl-α Oxim bezeichnet werden.

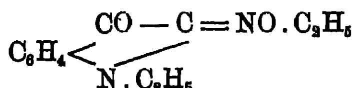
Durch weitere Aethylierung erhält man den Diäthyläther des Pseudoisatin α Oxim's. Da dieser bei der Reduction und nachfolgenden Oxydation kein Isatin, sondern das dem Aethylisatin isomere Aethylpseudoisatin



gibt und durch Alkalien in Aethylisatinsäure

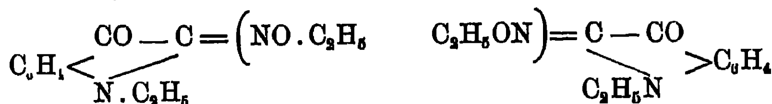


überführt wird, so kommt ihm wohl folgende Constitution zu:

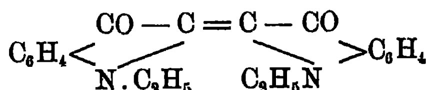


Diese letzteren Thatsachen bilden selbstredend auch eine Stütze für die oben angegebene Constitutionsformel des Pseudoisatoxim's selbst.

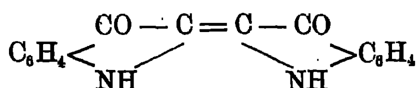
Der Diäthylaether des Pseudoisatoxims wird nun durch gelinde Reductionsmittel in Diaethylindigblau überführt. Da hiebei die Isonitrosogruppe abgespalten wird und das am Stickstoff befindliche Aethyl verbleibt,



so muss — die Richtigkeit der obigen Formeln vorausgesetzt — das Diaethylindigblau die Formel



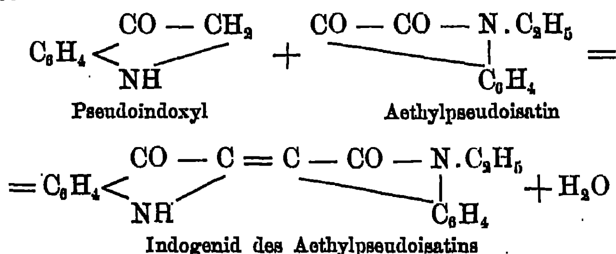
und das Indigblau selbst, welches auf ganz dieselbe Weise aus dem Pseudoisatoxim entsteht, die Formel



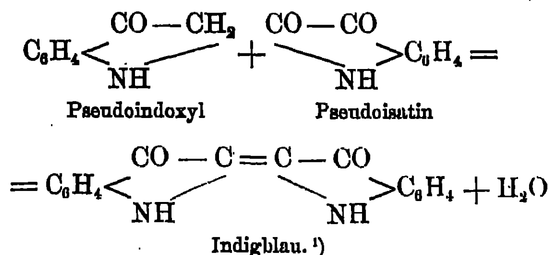
besitzen.

Dass das Diaethylindigblau das Aethyl am Stickstoff gebunden enthält und mithin das Indigblau selbst die Imidgruppe, geht erstens aus der Entstehungsweise aus Diaethylpseudoisatoxim, ferner aus dem Umstande hervor, dass von Diaethylindigblau, Aethylpseudoisatin gebildet wird.

Eine Bestätigung für die Richtigkeit dieser Constitutionsformel findet endlich Baeyer noch darin, dass Indigblau nur aus solchen Körpern entsteht, bei denen das dem Benzolkern am nächsten stehende Kohlenstoffatom noch mit Sauerstoff verbunden ist; ferner in der nahen Verwandtschaft mit dem Indogenid des Aethylpseudoisatin's, das durch die Verbindung des α Kohlenstoffatoms eines Pseudoindoxyl's mit dem β Kohlenstoffatom des Pseudoisatin's entsteht:



während das Indigblau als durch die Vereinigung von Pseudoindoxyl mit Pseudoisatin entstanden gedacht werden muss:



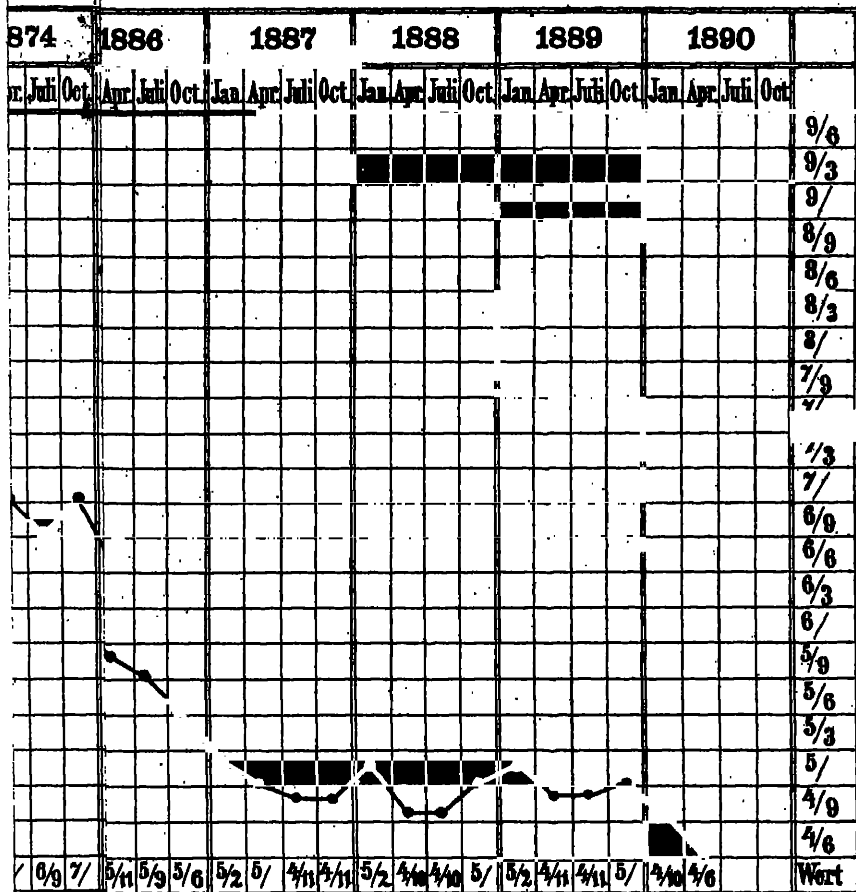
[1]) Eine, von der eben entwickelten Baeyer'schen Auffassung differierende Anschauung ist von P. Alexejew, Journ. d. russ. phys. chem. Gesellschaft 1884 [1] 147, veröffentlicht worden.

1760

Sachregister.

K. und k. Hofbuchdruckerei Karl Prochaska in Teschen.

gen



englisch